

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

# **PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA NO SETOR DE TENSOATIVOS DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS**

Dandara Martins Costa Medeiros

Trabalho de Conclusão de Curso

RIO DE JANEIRO

Agosto, 2017

**Dandara Martins Costa Medeiros**

## **PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA NO SETOR DE TENSOATIVOS DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadores: Flavia Martins da Silva (DQO – IQ/UFRJ)

Co-orientador: Daniel Weingart Barreto (DPO – EQ/UFRJ)

Co-orientador: Estevão Freire (DPO – EQ/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto, 2017

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me guiou até aqui, pois por Ele vivenciei coisas maravilhosas nessa jornada e por toda a minha vida. Tudo o que sou e tudo o que me foi dado vem do meu Senhor e está entregue à Ele.

Aos meus amados pais Paulo Cesar e Tânia Martins, por dividirem e batalharem esse sonho comigo durante toda a minha vida, por serem verdadeiros anjos da guarda, por me animarem e me aconselharem sempre que precisei, por toda a paciência e por vibrarem comigo a cada passo, por absolutamente e literalmente tudo! Aos meus padrinhos Darcy Filho e Guiomar Silva por não me deixarem desistir nos momentos mais difíceis da minha vida. Ao meu “primão” Tiago Martins, pelas caronas para a faculdade, pela companhia, pela amizade, apoio e amor. Ao meu amado Álvaro Galdino, por todo apoio, amor e paciência, por estar do meu lado o tempo todo, por me entender e acalmar minhas inseguranças. A toda a minha família que se alegra comigo nesse momento.

A minha querida amiga Maura Santos, cuja amizade nasceu da ciência quando ainda éramos adolescentes e dura até hoje. Ao meu amigo Guilherme Priori, por todo carinho e apoio, por me ouvir tantas vezes e por acreditar em mim. A todos os grandes amigos que fiz durante minha graduação na Universidade Federal do Rio de Janeiro, pessoas que eu gostaria de levar por toda a minha vida. Aos amigos recentes que fiz na Cruzada Estudantil e Profissional para Cristo, pessoas de quem nunca vou me esquecer, por toda a acolhida e o carinho. Aos amigos que fiz fora das paredes da universidade, que torceram para que eu chegasse até aqui.

Aos meus orientadores, por toda a assistência e amizade, e pelos conhecimentos que dividiram comigo. Aos amigos do Laboratório de Tecnologia de Produtos Naturais, com quem cresci muito, por alegrarem meus dias e me ensinarem tanto. A todos os professores que passaram pela minha vida, por cada ensinamento passado, por me ajudarem a ser a pessoa e a profissional que sou hoje.

**MUITO OBRIGADA, COM TODO O MEU CARINHO!!!**

***“God placed the best things in life on the other side of terror.”***

***Will Smith***

**RESUMO**  
**PROJETO DE CURSO**

**TÍTULO:** PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA NO SETOR DE TENSOATIVOS DA INDÚSTRIA DE COSMÉTICOS

**ALUNA:** Dandara Martins Costa Medeiros

**ORIENTADORA:** Flavia Martins da Silva, DQO – Instituto de Química – UFRJ

**CO-ORIENTADORES:** Daniel Weingart Barreto, DPO – Escola de Química – UFRJ

Estevão Freire, DPO – Escola de Química – UFRJ

Substâncias tensoativas – ou surfactantes – encontram diversas aplicações, devido a suas propriedades. Como exemplo, é possível citar as aplicações em produtos de higiene pessoal e cosméticos, segmento que se destaca por estar em constante desenvolvimento. Devido à crescente preocupação com o impacto ambiental das atividades antropogênicas, e em consequência da demanda e do interesse cada vez maior por produtos provenientes de matérias-primas renováveis, faz-se necessária uma compreensão do cenário atual e o vislumbre das perspectivas futuras no que diz respeito ao uso dos tensoativos. Por meio da prospecção tecnológica, é possível traçar um panorama do setor, direcionando a elaboração e a estruturação de estratégias tecnológicas para o segmento. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um estudo de prospecção tecnológica do setor de tensoativos, traçando e analisando um panorama das tecnologias disponíveis bem como as tendências para o segmento, focando nas aplicações para o setor cosmético. Para tal, foram realizadas buscas de patentes relacionadas ao tema na base *Patent Inspiration*, e também busca de documentos científicos na base *Scopus*, de forma a complementar o estudo prospectivo, utilizando palavras-chave pré-estabelecidas. Também foi realizado um levantamento bibliográfico sobre essas substâncias. Por meio dos estudos prospectivos realizados, verificou-se que o interesse nos surfactantes naturais vem crescendo gradativamente, sem variações bruscas nos últimos tempos. Já o interesse pelo desenvolvimento de formulações *sulfate-free* para cosméticos aparenta ser algo extremamente recente. Considerando as análises de patentes, foi possível verificar que o desenvolvimento de tecnologias referentes ao tema está voltado para a elaboração de composições e fórmulas cosméticas contendo os tensoativos naturais, e que entre esses tensoativos há um maior destaque para os biossurfactantes. Verifica-se também que, apesar do grande potencial do Brasil e da América Latina para a produção de produtos de origem renovável e tensoativos naturais, os depositantes de patente se concentram no hemisfério norte e que a Índia é o maior depositante de documentos científicos.

**ABSTRACT**  
**FINAL COURSE PROJECT**

**TITLE:** TECHNOLOGICAL PROSPECTION IN SURFACTANT SECTOR OF COSMETICS INDUSTRY

**STUDENT:** Dandara Martins Costa Medeiros

**ADVISOR:** Flavia Martins da Silva, DQO – Instituto de Química – UFRJ

**CO-ADVISORS:** Daniel Weingart Barreto, DPO – Escola de Química – UFRJ

Estevão Freire, DPO – Escola de Química – UFRJ

Surfactants have several applications due to their properties. As an example, it is possible to mention the applications in products of personal hygiene and cosmetics, segment that stands out for being in constant growth. Due to growing concern about environmental impact of anthropogenic activities, and as a result of increasing demand for and interest in products from renewable raw materials, it is necessary an understanding of current scenario and a glimpse of future perspectives regarding the use of surfactants. Through technological prospecting, it is possible to draw a panorama of the sector, guiding elaboration and structuring of technological strategies for the segment. The objective of this work was to develop a study of technological prospecting regarding sector of surfactants, tracing and analyzing a panorama of available technologies as well as trends for segment, focusing on applications for cosmetic sector. To this end, patent-related searches were conducted on *Patent Inspiration* database, as well as the search for scientific documents in *Scopus* database, in order to complement prospective study, using pre-established keywords. A literature review on these substances was also carried out. Through prospective studies, it has been verified that interest in natural surfactants has been increasing gradually, without abrupt variations in recent times. The interest for development of formulations sulfate-free for cosmetics appears to be something extremely recent. Considering patent analyzes, it was possible to verify that development of technologies related to subject is directed to the elaboration of compositions and cosmetic formulas containing natural surfactants, and that among these surfactants there is a greater prominence for the biosurfactants. It is also seen that, despite the great potential of Brazil and Latin America for production of renewable origin products and natural surfactants, patent depositors are concentrated in the northern hemisphere and India is the largest depositor of scientific documents.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes tipos de moléculas de surfactantes. ....	5
Figura 2. Esquematização da sequência de formação de micelas em água: (a) situação de baixa concentração de surfactante; (b) saturação da superfície; (c) formação das micelas. ....	6
Figura 3. Pequenas gotas de óleo em água na presença de tensoativo em concentração acima da CMC. ....	7
Figura 4. Representação de um carboxilato de sódio (sabão). ....	9
Figura 5. Dilauril éter citrato de sódio (7 EO), exemplo de éster de ácido carboxílico utilizado como tensoativo aniônico. ....	9
Figura 6. Alquil poliglicol éter carboxilato de sódio, um exemplo de éter de ácido carboxílico. ....	10
Figura 7. Lauril sulfato de sódio.....	10
Figura 8. Lauril éter sulfato de sódio.....	10
Figura 9. Alquilbenzeno sulfonato linear. ....	11
Figura 10. Representações de alquil sulfonatos de sódio, primário e secundário respectivamente. ....	11
Figura 11. Representação de um sulfossuccinato de sódio. ....	11
Figura 12. Estrutura do cocoil isetionato de sódio; RCO- representa os ácidos graxos derivados do óleo de coco. ....	12
Figura 13. Tensoativos fosfatados monoéster e diéster.....	12
Figura 14. Representação da estrutura de uma amina etoxilada.....	13
Figura 15. Representação do equilíbrio entre as formas não protonada e protonada de um óxido de amina ....	14
Figura 16. Representação da estrutura de alguns tipos de tensoativos catiônicos.....	14
Figura 17. Estrutura da cocoamidopropilbetaína; RCO- representa os ácidos graxos derivados do óleo de coco. ....	15

Figura 18. Laureth-3, um exemplo de álcool etoxilado.....	15
Figura 19. Representação da estrutura de um APG.....	16
Figura 20. Monoestearato de sorbitana, um exemplo de éster de anidro-hexitose cíclica. ....	17
Figura 21. Representação das estruturas de uma monoalcanolamida e de uma dialcanolamida respectivamente. ....	17
Figura 22. Tipos de tensoativos.....	18
Figura 23. Água Micelar de L'Oréal Paris.....	20
Figura 24. Esquema simplificado das principais rotas de produção de tensoativos.....	22
Figura 25. Estrutura dos soforolipídios com a extremidade carboxílica livre e ligada à soforose respectivamente.....	27
Figura 26. Estruturas de ramnolipídios contendo respectivamente uma e duas unidades de ramnose.....	27
Figura 27. Estrutura de um lipídio de manosil-eritrol diacilado e triacilado respectivamente.	28
Figura 28. Estrutura química da surfactina.....	29
Figura 29. Representação de um acil glutamato dissódico.....	29
Figura 30. Representação de um acil sarcosinato de sódio. ....	29
Figura 31. Estrutura do emulsan.....	30
Figura 32. Interface da base de patentes <i>Patent Inspiration</i> .....	32
Figura 33. Interface de busca na versão gratuita da base <i>Patent Inspiration</i> .....	33
Figura 34. Recurso “Find related terms” da base <i>Patent Inspiration</i> .....	34
Figura 35. Distribuição das patentes por ano de publicação. ....	36
Figura 36. Distribuição das patentes por ano do primeiro depósito. ....	37
Figura 37. Distribuição de patentes por países depositantes. ....	38
Figura 38. Dez principais depositantes das patentes encontradas para o filtro de busca selecionado. ....	38
Figura 39. Distribuição das patentes não concedidas de acordo com o código IPC. ....	40
Figura 40. Distribuição das patentes concedidas de acordo com o código IPC. ....	41



Figura 41. Distribuição das patentes por ano de publicação. ....	43
Figura 42. Distribuição das patentes por ano do primeiro depósito. ....	43
Figura 43. Distribuição de patentes por países depositantes. ....	44
Figura 44. Depositantes das patentes encontradas para o filtro de busca selecionado. ....	44
Figura 45. Distribuição das patentes concedidas de acordo com o código IPC. ....	45
Figura 46. Distribuição das patentes não concedidas de acordo com o código IPC. ....	46
Figura 47. Distribuição de documentos científicos por ano de publicação. ....	48
Figura 48. Distribuição de documentos científicos por país. ....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Busca de patentes no intervalo de 2007 a 2017 em Patent Inspiration.....	35
Tabela 2. Busca de patentes no intervalo de 2007 a 2017 em Patent Inspiration.....	42
Tabela 3. Dados da análise do artigo “Adsorption of poly (diallyldimethyl ammonium chloride) — sodium methyl-cocoyl-aurate complexes onto solid surfaces” de Llamas et. al., 2016. ....	47
Tabela 4. Dados da análise do artigo "How i treat... Dandruff using a shampoo with a sulfate-free tensio-active" de Reygagne et. al., 2016. ....	47
Tabela 5. Distribuição de documentos científicos por área de conhecimento.....	48
Tabela 6. Documentos científicos por tipo.....	49
Tabela 7. Documentos científicos por tipo de publicação.....	49
Tabela 8. Distribuição de documentos científicos por fonte das publicações. ....	50
Tabela 9. Distribuição de documentos científicos por instituição.....	51
Tabela 10. Instituições associadas a publicações no Brasil.....	52

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	4
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	4
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1.	SURFACTANTES.....	5
3.1.1.	Surfactantes aniônicos .....	8
3.1.2.	Surfactantes catiônicos .....	12
3.1.3.	Surfactantes anfóteros.....	14
3.1.4.	Surfactantes não-iônicos.....	15
3.2.	HISTÓRICO .....	19
3.3.	MERCADO .....	21
3.4.	IMPACTOS DERMATOLÓGICOS E AMBIENTAIS .....	23
3.4.1	Efeitos dermatológicos .....	23
3.4.2.	Efeitos ambientais .....	23
3.5.	SURFACTANTES NATURAIS .....	25
3.5.1.	Glicolipídios .....	26
3.5.2.	Lipopeptídeos e lipoproteínas.....	28
3.5.3.	Fosfolipídios .....	29
3.5.4.	Biossurfactantes poliméricos .....	30
3.5.5.	Biossurfactantes particulados .....	30
4.	METODOLOGIA.....	32
4.1.	ANÁLISE DE PATENTES .....	32
4.2.	ANÁLISE DE ARTIGOS.....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
5.1.	ANÁLISE DE PATENTES .....	35
5.2.	ANÁLISE DE ARTIGOS.....	46
6.	CONCLUSÃO.....	54
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55

## 1. INTRODUÇÃO

De acordo com o Panorama do Setor elaborado pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), e atualizado em 20 de abril de 2017, o Brasil ocupa a 4ª posição como consumidor mundial de cosméticos, atrás apenas dos EUA, da China e do Japão. O país representa 6,6% do consumo mundial de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, sendo também o quarto maior consumidor de produtos para cabelo e de produtos de banho. Quanto à América Latina, o Brasil representa 60% da produção da região e 49,1% do consumo, estando em primeiro lugar. O documento também contabiliza a existência de 2642 empresas no país, sendo 20 de grande porte, que representam 75% do faturamento total do setor no país. A região sudeste concentra a maior parte dessas empresas, contando com 1611 delas. É o setor industrial que mais investe em publicidade, e o segundo setor industrial que mais investe em inovação.

O segmento de cosméticos destaca-se por se manter em constante desenvolvimento tecnológico e com surgimento frequente de inovações. Dentre os fatores apontados para o crescimento do mercado de cosméticos é possível citar: o aumento da renda, levando ao maior acesso das classes D e E aos produtos, bem como ao consumo de produtos com maior valor agregado pela classe C e a participação crescente da mulher no mercado de trabalho. Além desses fatores; o aumento da expectativa de vida; a atual cultura de enaltecimento dos cuidados com a saúde e com o bem-estar, vem fazendo com que o público masculino se insira cada vez mais no mercado consumidor (ABIHPEC, 2016, 2017).

Um aumento do consumo de surfactantes estaria não apenas relacionado a evolução do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, mas também ao desenvolvimento da sociedade moderna como um todo, o que leva a um aumento da qualidade de vida, do ponto de vista da urbanização e da industrialização. Substâncias tensoativas – ou surfactantes – encontram diversas aplicações, devido a suas propriedades emulsificantes, detergentes, e de produção de espuma. Alguns exemplos dessas aplicações são nas indústrias de agroquímicos, têxteis, de tintas, de fármacos, e de produtos de limpeza, higiene pessoal e cosméticos.

Uma vez que o consumo dessas substâncias aumenta, é preciso pensar mais cautelosamente em sua disposição final. Os surfactantes acabam muitas vezes tendo como disposição final os corpos hídricos, uma vez que sua completa remoção por métodos físicos ou químicos é considerada extremamente dispendiosa (MEYERS, 2006). Eles possuem efeito tóxico sobre as algas, invertebrados e vertebrados aquáticos, principalmente peixes. Também

são prejudiciais a micro-organismos, interagindo com membranas e moléculas bioativas (IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ, 2010). Além disso, o acúmulo dos surfactantes pode levar a formação de espuma nas superfícies dos corpos hídricos, impedindo a penetração de raios solares na água, prejudicando assim a vida aquática, e tornando o tratamento dessa água para consumo humano mais oneroso (GONÇALVES et al., 2015). Na natureza é possível encontrar diversos mecanismos e condições de degradação para os diferentes surfactantes existentes. Quando dispostos no ambiente, os surfactantes são degradados principalmente por meio da atividade microbiana, e essa degradação depende não apenas das condições ambientais, mas também da estrutura química do surfactante (IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ, 2010). Quanto mais passível de transformação for a estrutura, mais biodegradável será o surfactante. Ramificações na estrutura química e uma distância menor entre a porção hidrofílica e a porção hidrofóbica do surfactante seriam fatores que conferem uma resistência à biodegradação (MEYERS, 2006).

Atualmente, é possível contar com tensoativos produzidos tanto a partir de matérias-primas de origem petroquímica quanto a partir de matérias-primas de origem natural ou renovável, como o caso de matérias-primas oleoquímicas, derivadas de óleos vegetais ou similares. Há também surfactantes obtidos diretamente de fontes naturais, cuja obtenção envolve processos de separação simples. Alguns dos benefícios que os surfactantes naturais apresentam são baixa toxicidade, aceitabilidade ecológica e biodegradabilidade, e o seu uso estaria alinhado com a atual tendência de mercado dos cosméticos naturais e também com a crescente preocupação ambiental (LOURITH; KANLAYAVATTANAKUL, 2009).

Devido à crescente preocupação com o impacto ambiental das atividades antropogênicas, e em consequência da demanda e do interesse cada vez maior por produtos provenientes de matérias-primas renováveis, faz-se necessária uma compreensão do cenário atual e o vislumbre das perspectivas futuras no que diz respeito uso dos tensoativos. Por meio da prospecção tecnológica, é possível traçar um panorama do setor, direcionando a elaboração e a estruturação de estratégias tecnológicas para o segmento.

Segundo Mayerhoff (2008, p.7), os estudos de prospecção tecnológica são “um meio sistemático de mapear desenvolvimentos científicos e tecnológicos futuros capazes de influenciar de forma significativa uma indústria, a economia ou a sociedade como um todo”, não como uma taxativa previsão do futuro, mas sim como uma forma de desvendar os possíveis cenários futuros, auxiliando assim nos julgamentos e tomadas de decisão. De acordo com a autora, a realização de estudos de prospecção tecnológica pode ser considerada uma

atitude de perfil “pré-ativo”, quando é utilizada para auxiliar no preparo das organizações frente a mudanças, mas também pode ser considerada uma atitude de perfil “pró-ativo”, uma vez que pode ser usado para antecipar situações e promover mudanças.

Os sistemas de patentes se mostram como uma importante ferramenta no monitoramento e prospecção tecnológica. Dentre as vantagens de utilizar os sistemas de patente, Mayerhoff (2008) cita a quantidade crescente de documentos e a facilidade de acesso às bases de dados disponíveis na internet.

As bases de dados comerciais podem oferecer recursos importantes para a otimização do tratamento dos dados que não são oferecidos em bases gratuitas (MAYERHOFF, 2008). Existem bases comerciais que disponibilizam versões gratuitas. Apesar de limitadas, essas versões gratuitas fornecem informações que auxiliam, consideravelmente, no processo de tratamento de dados.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Analisar o panorama das tecnologias disponíveis e as tendências tecnológicas do setor de tensoativos no Brasil e no mundo, focalizando as aplicações para o setor cosmético.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Identificar os principais detentores das tecnologias de produção de surfactantes.
- Identificar os produtos mais promissores em termos técnicos e econômicos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. SURFACTANTES

Tensoativos ou surfactantes (de “*surface-active agent*”) são moléculas anfifílicas, que possuem duas regiões bem definidas com afinidades distintas a solventes diferentes e imiscíveis. De uma forma geral, os surfactantes possuem uma região hidrofílica (com afinidade à água) e uma região hidrofóbica (com afinidade a um ambiente oleoso ou mesmo ao ar). Além da forma convencional monomérica dos surfactantes, existem também surfactantes bolaformes, di-, tri-, ou poliméricos, e também os copolímeros de bloco, que são formados por pelo menos duas partes (blocos) constituídas de monômeros diferentes. (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). As representações esquemáticas dos tipos de surfactantes exemplificados podem ser observadas na Figura 1.

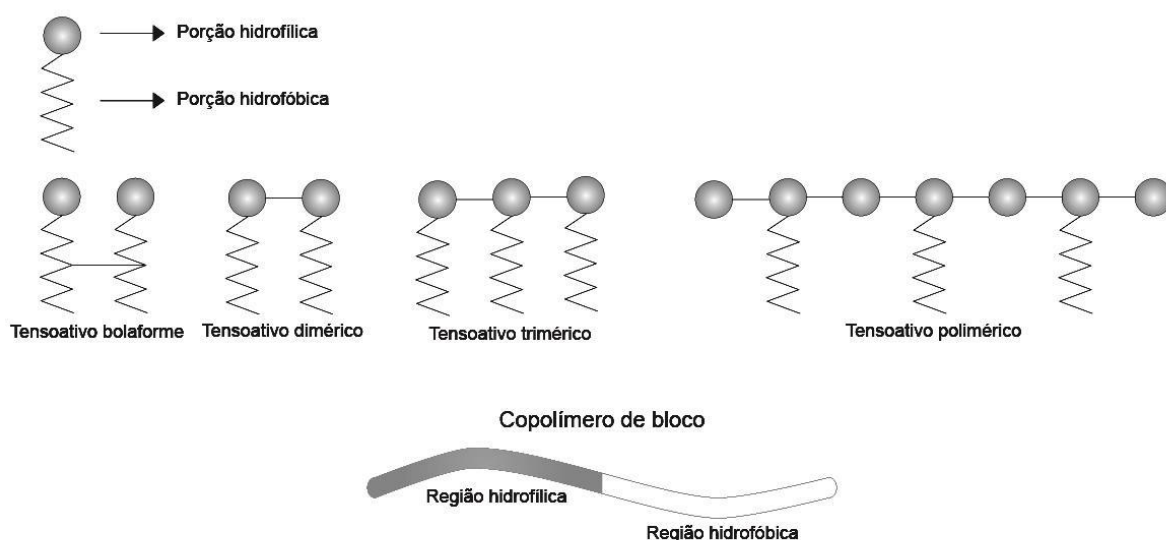


Figura 1. Diferentes tipos de moléculas de surfactantes.

Uma de suas propriedades características, como o próprio nome pode sugerir, é a capacidade de diminuir a tensão superficial do meio (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). Como consequência dessa diminuição da tensão superficial, ocorre o aumento da molhabilidade ou umectação de uma determinada superfície (DALTIM, 2011).

Termodinamicamente, a tensão superficial pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície por unidade de área. As moléculas do meio sofrem interações com a vizinhança, as outras moléculas, em todas as direções. As moléculas



da superfície sofrem atração com as moléculas laterais e internas da mesma fase. As moléculas da superfície tem, portanto, interações mais fracas com a fase na qual ela é imiscível (MEYERS, 2006). O termo “superfície” é mais utilizado para a transição de uma fase líquida ou sólida para uma fase gasosa, enquanto o termo “interface” é mais utilizado para a transição entre duas fases líquidas ou na transição de uma fase sólida para uma fase líquida. Assim sendo, a tensão superficial entre dois líquidos imiscíveis é chamada de tensão interfacial (DALTIM, 2011). É possível verificar uma dependência da tensão superficial com fatores como temperatura, pressão e constituição das interfaces, mas não da área em questão (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003).

As moléculas de surfactante tendem a se acumular na superfície ou interface do sistema em questão de forma orientada, posicionando-se de forma a ganhar estabilidade, o que causa a diminuição da tensão superficial mencionada anteriormente. Até certo ponto, a tensão superficial irá diminuir à medida que a concentração do surfactante em solução aumentar. A partir de uma dada concentração, haverá saturação da superfície com surfactante e a formação de aglomerados de moléculas de surfactante irá começar a ser verificada (Figura 2). A natureza do agregado molecular formado, entre outras propriedades, dependerá de diversos fatores, como a forma e o tamanho dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos que compõe a molécula. Entre esses agregados estão as micelas, que são estruturas de dimensões coloidais. A concentração a partir da qual as micelas são formadas é chamada de concentração micelar crítica, ou CMC. Acima da CMC, a tensão superficial não sofre variações significativas (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003; DALTIM, 2011; MEYERS, 2006).

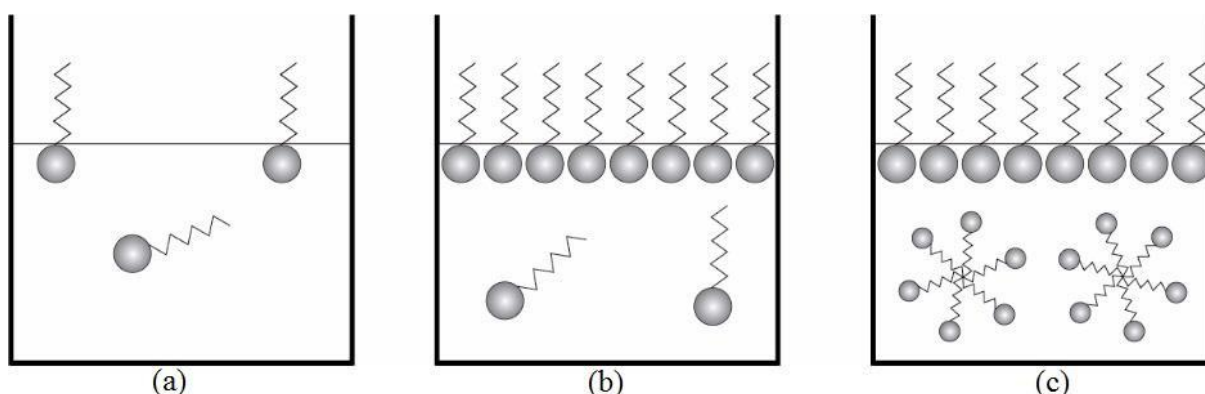


Figura 2. Esquematização da sequência de formação de micelas em água: (a) situação de baixa concentração de surfactante; (b) saturação da superfície; (c) formação das micelas.

Quando em meio aquoso, a micela é estruturada de forma tal que sua porção hidrofílica está voltada para fora do aglomerado, enquanto que em meio oleoso a porção hidrofóbica está voltada para fora do aglomerado, em uma orientação inversa a das micelas formadas em meio aquoso (DALTIM, 2011). A formação de micelas é uma propriedade importante dos tensoativos que os torna adequados para a função de limpeza: as sujidades de natureza lipofílica – ou hidrofóbica – são retidas dentro das micelas, impedindo-se assim que entrem novamente em contato com a superfície e promovendo sua limpeza (GONÇALVES et al., 2015). De maneira análoga, as emulsões formam estruturas que retêm em seu interior as gotículas de óleo dispersas na água no caso das emulsões de óleo em água (o/a), ou das gotículas de água dispersas em óleo no caso das de água em óleo (a/o), evitando sua coalescência (DALTIM, 2011), conforme pode ser visto na Figura 3. É importante ressaltar que as micelas são sistemas dinâmicos, com a formação e a destruição dos agregados, e com a entrada e a saída de moléculas dos agregados ocorrendo constantemente (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003; GONÇALVES et al., 2015).

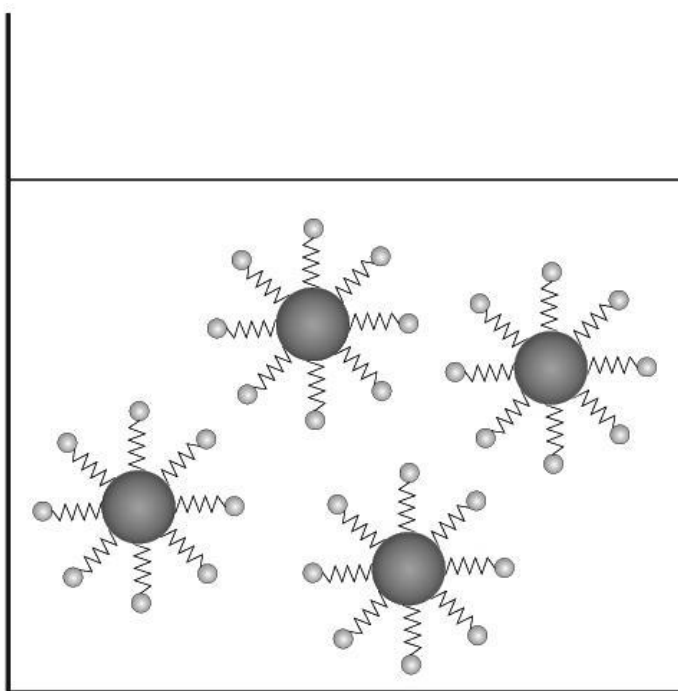


Figura 3. Pequenas gotas de óleo em água na presença de tensoativo em concentração acima da CMC.

É possível classificar os surfactantes de diversas formas diferentes. Uma delas, a mais comum, é a partir da natureza da porção hidrofílica do surfactante. De acordo com essa forma de classificação, eles podem ser:

- Aniônicos: apresentam a porção hidrofílica carregada negativamente.
- Catiônicos: apresentam a porção hidrofílica carregada positivamente.
- Não-iônicos: a porção hidrofílica da molécula não apresenta cargas verdadeiras, mas possui uma concentração de cargas com origem em grupos altamente polares.
- Anfóteros: possuem cargas positivas e negativas na porção hidrofílica. Se comportam como tensoativos catiônicos em meio ácido e aniônicos em meio alcalino. Em torno do ponto isoeletrico, a carga líquida da molécula será nula, assumindo-se a forma zwitteriônica na qual as cargas positivas e negativas estão presentes ao mesmo tempo.

Em relação à aplicação dos surfactantes em cosméticos, a escolha da substância que entrará na composição deve ser feita com cautela, levando em consideração a função desejada (por exemplo: capacidade detergente e capacidade emulsificante, qualidade da espuma, suavidade na pele, etc.) e fatores relacionados ao custo, toxicidade e biodegradabilidade (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). Os itens a seguir abordarão mais detalhadamente as classes de surfactantes apresentadas, encaixando algumas categorias de moléculas conhecidas nessas definições.

### **3.1.1. Surfactantes aniônicos**

A classe dos tensoativos aniônicos apresenta grande relevância industrial e econômica. Destacam-se por suas propriedades detergentes umectantes e por sua capacidade de formação de espuma (BAIN & COMPANY, 2014). Em formulações cosméticas, costuma-se usar os tensoativos aniônicos associados a outros tensoativos anfóteros ou não iônicos, para que a tolerância da pele à formulação seja aumentada ou para promover melhorias em características como a qualidade da espuma, por exemplo. Existem também tensoativos aniônicos mais suaves, com uma capacidade de formação de espuma mais baixa, que acabam sendo usados como surfactantes secundários (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

Os sais de ácidos carboxílicos – ou carboxilatos (Figura 4) - geralmente são de origem oleoquímica, derivados de reações de saponificação de óleos vegetais ou gorduras animais. São utilizados principalmente em produtos como sabonetes em barra ou líquidos, espumas e

cremes de barbear, e desodorantes (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). Os sabões feitos com carboxilatos de sódio são duros, enquanto que os de potássio são considerados moles.

As propriedades dos carboxilatos estão intimamente relacionadas com o tamanho da cadeia carbônica. Enquanto moléculas com 10 a 14 átomos de carbono são solúveis boas formadoras de espuma, os carboxilatos de cadeias mais longas, como aquelas com 18 átomos de carbono são menos solúveis, ainda que menos irritantes à pele (DALTIM, 2011). Os principais problemas dos carboxilatos são sua sensibilidade a baixas temperaturas, pH, e à presença de cátions di- e trivalentes (que conferem dureza à água). Esses sabões mais difíceis de enxaguar e podem provocar uma sensação desagradável na superfície na qual foi aplicado após secar (MEYERS, 2006).

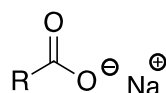


Figura 4. Representação de um carboxilato de sódio (sabão).

Outros exemplos são ésteres e os éteres de ácidos carboxílicos. Os ésteres de ácidos carboxílicos (Figura 5) incluem monoésteres de ácidos di- ou tri-carboxílicos, que apresentam uma boa capacidade de formação de espuma, podendo ser usados na fabricação de xampus. Os éteres de ácidos carboxílicos (Figura 6) são mais solúveis e menos sensíveis à dureza da água. Apresentam uma boa estabilidade da espuma e molhabilidade, conferindo suavidade, uma espuma cremosa, e proporcionam condicionamento aos cabelos. São usados em geral como emulsificantes ou estabilizantes de emulsões, e também adequados para uso em formulações de xampus (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

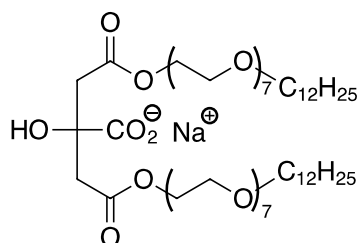


Figura 5. Dilaúril éter citrato de sódio (7 EO), exemplo de éster de ácido carboxílico utilizado como tensoativo aniônico.

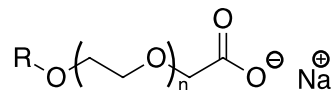


Figura 6. Alquil poliglicol éter carboxilato de sódio, um exemplo de éter de ácido carboxílico.

Os tensoativos sulfatados representam um grupo muito importante dentro da classe de tensoativos aniônicos. Óleos e gorduras sulfatadas são conhecidos por séculos e foram utilizados por muito tempo na Turquia e no Marrocos em processos de tingimento de tecidos como agentes dispersantes e umectantes (DALTIM, 2011).

Entre os tensoativos sulfatados, tem-se os alquil sulfatos e os alquil éter sulfatos. As propriedades dos alquil sulfatos dependem do tamanho e do grau de ramificação da cadeia carbônica. Eles possuem excelente capacidade de formação de espuma e são muito utilizados em cosméticos, tendo o lauril sulfato de sódio (Figura 7) como representante mais conhecido. Quando comparados aos alquil sulfatos, os alquil éter sulfatos apresentam maior solubilidade em água, maior estabilidade em água dura e são melhor tolerados pela pele. São muito utilizados em produtos de cuidados pessoais, e seu representante mais conhecido é o lauril éter sulfato de sódio (Figura 8) (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

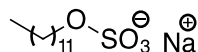


Figura 7. Lauril sulfato de sódio.

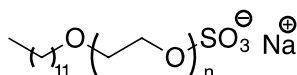


Figura 8. Lauril éter sulfato de sódio.

As moléculas do grupo dos sulfonados também apresentam enxofre em sua estrutura, porém, diferente dos sulfatos, o grupo polar não é o  $-\text{OSO}_3^{2-}$ , mas o  $-\text{SO}_3^{2-}$ . Isso ocorre porque o composto orgânico utilizado para síntese da molécula tensoativa não é oxigenado (DALTIM, 2011). Assim, nos compostos sulfonados o átomo de enxofre está diretamente ligado a um átomo de carbono.

O alquilbenzeno sulfonato linear, também conhecido como LAS (Figura 9) é um tensoativo do tipo alquil-aril sulfonato, sendo o mais popular representante desse grupo. Possui uma compatibilidade mais baixa com a pele devido ao seu alto poder detergente, e seu uso está mais relacionado com produtos de limpeza doméstica e cuidados com tecidos, por

exemplo. Dentro do grupo dos alquil sulfonatos (Figura 10), tem-se as parafinas sulfonadas primárias e secundárias, e também das alfa-olefinas. As parafinas possuem boa solubilidade em água e capacidade de formação de espuma e não espessam facilmente com a adição de sais. As propriedades das alfa-olefinas sulfonadas se comparam as do LAS (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

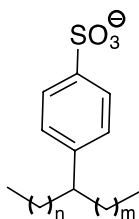


Figura 9. Alquilbenzeno sulfonato linear.

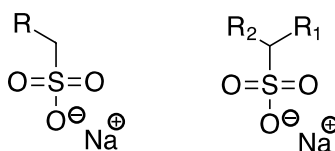


Figura 10. Representações de alquil sulfonatos de sódio, primário e secundário respectivamente.

Os sulfossuccinatos (Figura 11) são um tipo de composto sulfocarboxílico, sintetizados pela reação de um anidrido com um álcool, seguida por uma reação com bissulfito de sódio. Quando se utiliza uma amida primária ou secundária para a reação ao invés do anidrido, é formado um sulfossuccinamato, e ambos os compostos bons umectantes e tem baixa capacidade de formação de espuma (DALTIM, 2011). São muito utilizados em xampus e quando associados a outros tensoativos aniônicos reduzem o potencial de irritação da pele (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

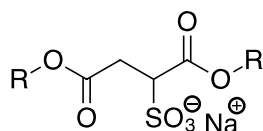


Figura 11. Representação de um sulfossuccinato de sódio.

Os isetionatos são outro tipo de tensoativo sulfonado. Apresentam boa molhabilidade, capacidade de formar espuma e boas propriedades emulsificantes, e também são mais suaves e compatíveis com a pele. São utilizados em xampus e outras formulações cosméticas para

limpeza. O representante mais comum desse tipo é o cocoil isetionato (Figura 12), obtido a partir de ácidos graxos do coco (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

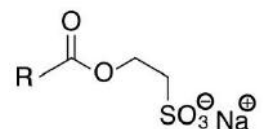


Figura 12. Estrutura do cocoil isetionato de sódio; RCO- representa os ácidos graxos derivados do óleo de coco.

Os tensoativos fosfatados encontram aplicações em tratamentos têxteis e como agente emulsionante em óleos lubrificantes. Fosfolipídios como as lecitinas de ovo e soja são considerados tensoativos fosfatados naturais (DALTIM, 2011). Os ésteres de fosfato (Figura 13) são utilizados quando há necessidade de tolerância a um pH mais alcalino, presença de eletrólitos ou a altas temperaturas nas formulações. São suaves e podem ser utilizados em formulações de limpeza facial (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).



Figura 13. Tensoativos fosfatados monoéster e diéster.

### 3.1.2. Surfactantes catiônicos

Embora a relevância comercial dos tensoativos catiônicos tenha aumentado devido a suas propriedades (MEYERS, 2006), essa ainda é uma classe representada por poucos tipos de moléculas. Além de se destacarem por sua ação bactericida, os tensoativos catiônicos possuem baixa solubilidade em água e facilidade de adsorção a superfícies, o que faz com que tenham boa aplicação em cosméticos para cuidados com o cabelo, como agentes condicionantes e antiestáticos (DALTIM, 2011).

Os sais quaternários de amônio representam um dos principais produtos dessa classe de surfactantes (BAIN & COMPANY, 2014). Os tensoativos quaternários em geral apresentam uma baixa capacidade de detergência e molhabilidade, mas conferem bons efeitos de condicionamento e são mais resistentes a variações de pH. Há também os sais de amônio quaternário heterocíclicos, que como o nome sugere são derivados de compostos heterocíclicos aromáticos ou não. Quando os sais de amônio quaternário heterocíclicos

derivados são derivados de heterociclos aromáticos são utilizados como agentes microbicidas (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

Os chamados “éster quats” são compostos quaternários de amônio que apresentam grupos ésteres na molécula. De acordo com DALTIM (2011), são produtos cujo desenvolvimento é mais recente e são pouco utilizados no Brasil por causa de seu custo elevado. Os “éster quats” se apresentam como uma alternativa aos compostos quaternários vistos anteriormente, uma vez que suas propriedades suavizantes são semelhantes às desses compostos (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). A principal vantagem dos usos dos “éster quats” seria um melhor perfil de compatibilidade ambiental. Eles apresentam boa biodegradabilidade e uma ecotoxicidade aquática mais baixa em relação aos quaternários de amônio convencionais (PRAT; KAHRE; TOTANI, 1995).

Além dos compostos quaternários de amônio, existem outros tensoativos catiônicos. Os sais das alquil aminas são utilizados juntamente com outros tensoativos compatíveis em cosméticos, para cuidados com os cabelos (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). As propriedades tensoativas das aminas são verificadas apenas em meio ácido, quando se encontram sob a forma protonada (DALTIM, 2011). As aminas graxas etoxiladas também exibirão propriedades tensoativas em meio ácido. Quanto maior o grau de etoxilação, maior a solubilidade dessas aminas em água, mas ao mesmo tempo o caráter catiônico em meio ácido diminui (DALTIM, 2011). As alquil aminas etoxiladas (Figura 14) podem ser usadas como emulsionantes e agentes condicionadores para cabelos (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). Os óxidos de amina (Figura 15) são sintetizados por oxidação de aminas terciárias e podem apresentar caráter catiônico em pH ácido, enquanto possuem comportamento não iônico em pH neutro ou alcalino (DALTIM, 2011). Quando incorporados a xampus, auxiliam no aumento da viscosidade e entregam uma espuma mais cremosa, e também ajudam a reduzir a irritação ocular (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

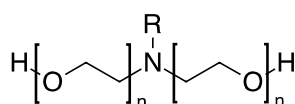


Figura 14. Representação da estrutura de uma amina etoxilada.



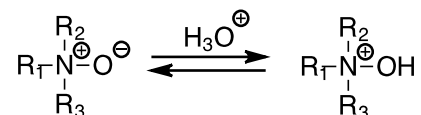


Figura 15. Representação do equilíbrio entre as formas não protonada e protonada de um óxido de amina

Alguns exemplos de estruturas químicas de outros compostos abordados podem ser observados na Figura 16:

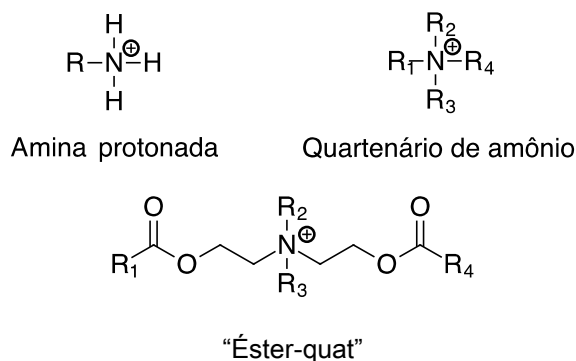


Figura 16. Representação da estrutura de alguns tipos de tensoativos catiônicos

### 3.1.3. Surfactantes anfóteros

Surfactantes anfóteros são, geralmente, utilizados em associação com surfactantes de outras classes, uma vez que, além de serem bons estabilizadores de espuma, ajudam a reduzir a ocorrência de irritações cutâneas causadas por outros tensoativos aniônicos presentes nas formulações (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). São uma classe de tensoativos menos utilizada, devido ao alto custo (DALTIM, 2011).

Moléculas derivadas de aminoácidos são os surfactantes anfóteros mais comuns e são utilizados em produtos para cuidados pessoais. São bons emulsionantes, detergentes, e proporcionam boa molhabilidade em pH neutro e alcalino, além de um efeito antiestático e baixa irritabilidade ocular (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009; DALTIM, 2011). Os tensoativos derivados de betaínas são um bom exemplo desse tipo de tensoativos, sendo a cocoamidopropilbetaína (Figura 17), obtida a partir de ácidos graxos de coco, o maior representante desse grupo. Enquanto o grupo catiônico de uma betaína é um nitrogênio quaternizado, o grupo aniônico pode ser um carboxilato (betaína), um sulfato (sulfobetaína ou sultaína), ou um fosfato (fosfoesteína ou ftalina) (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

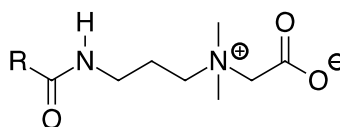


Figura 17. Estrutura da cocoamidopropilbetaína; RCO- representa os ácidos graxos derivados do óleo de coco.

### 3.1.4. Surfactantes não-iônicos

Muitos produtos faciais, para peles sensíveis e para bebês fazem uso dos surfactantes não iônicos, por apresentarem boa compatibilidade com a pele. Eles também reduzem a irritação provocada pelos tensoativos aniônicos e entregam uma espuma mais fraca (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

Existe uma grande variedade de tensoativos não iônicos disponíveis. Daltin (2011) aponta que os tensoativos não iônicos etoxilados dominam esse mercado. Entre esses compostos destacam-se os álcoois etoxilados (Figura 18), que possui aplicações significativas em produtos industriais e domésticos, mas limitada em produtos cosméticos: essas substâncias tendem a sofrer oxidação e os produtos dessa degradação oxidativa podem ter efeitos irritantes (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009; DALTIN, 2011).

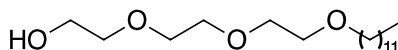


Figura 18. Laureth-3, um exemplo de álcool etoxilado.

Os alquil poliglicosídeos, também conhecidos como APG (Figura 19) apresentam boas aplicações em produtos cosméticos e de cuidados pessoais, como xampus e sabonetes líquidos. Eles são compatíveis com os outros surfactantes e apresentam boas propriedades emulsionantes, de molhagem e de formação de espuma (entregam uma espuma mais cremosa), além de proporcionarem uma sensação mais suave à pele e reduzirem a irritação causada por tensoativos aniônicos (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009; DALTIM, 2011). Os APG merecem destaque devido ao seu apelo ecológico: tanto sua porção glicosídica quanto sua porção alquila podem ser derivadas de fontes naturais e/ou renováveis (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009), embora sejam mais tradicionalmente obtidos pela condensação do carboidrato com um álcool graxo (DALTIM, 2011) que, segundo França et al. (2016), ainda possui origem petroquímica.

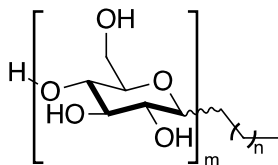


Figura 19. Representação da estrutura de um APG.

Os ésteres de ácidos graxos podem ser obtidos por etoxilação ou por esterificação com um poliol e apresentam baixa toxicidade (DALTIM, 2011). Possuem excelentes propriedades emulsionantes e encontram aplicações em formulações desengordurantes e podem ser utilizados em xampus como agentes perolizantes (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). Os ésteres de glicol e de glicerol são produtos de condensação com um ácido graxo, e alguns deles podem ser etoxilados para que sua solubilidade em água seja aumentada. Esses ésteres apresentam excelentes propriedades emulsionantes e apresentam diversas aplicações na indústria cosmética: podem ser utilizados como agentes perolizantes, emulsionantes, emolientes e condicionantes para a pele (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). Os ésteres de carboidratos também são produtos de condensação com ácidos graxos ou triglicerídeos, enquanto que os APG são produtos da condensação do carboidrato com um álcool de alto peso molecular (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009; DALTIM, 2011). São suaves e bons emulsionantes, e apresentam apelo ecológico por sua biodegradabilidade e origem natural (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

Os ésteres de anidro-hexitoses cíclicas também são um tipo de tensoativos não iônicos. As hexitoses são obtidas por meio da redução de monossacarídeos. Temos como exemplo o sorbitol, que é a hexitose correspondente à D-glicose. A desidratação desses compostos leva à formação de uma ligação éter interna e dá origem às anidro-hexitoses cíclicas. No caso do sorbitol, a desidratação pode resultar em algumas anidro-hexitoses cíclicas chamadas sorbitan (DALTIM, 2011). Para a esterificação, são utilizados geralmente ácidos graxos naturais, como o láurico, esteárico ou oleico. Esses ésteres, em sua forma etoxilada ou não etoxilada, encontram aplicações similares às aplicações dos ésteres de glicol, glicerol e derivados etoxilados na indústria de cosméticos e também são utilizados em formulações alimentícias (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009; DALTIM, 2011).

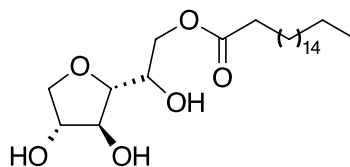


Figura 20. Monoestearato de sorbitana, um exemplo de éster de anidro-hexitose cíclica.

As alcanolamidas mais comuns derivam da monoetanolamina ou da dietanolamina, que reagem com ácidos graxos (geralmente oleico, láurico ou esteárico). São utilizadas em xampus e sabonetes líquidos, levando a um aumento da viscosidade dessas formulações, além de atuarem como agentes espumantes e melhorarem as propriedades emulsionantes e dispersantes de tensoativos aniônicos (DALTIM, 2011). O uso das alcanolamidas etoxiladas é limitado por causa de seu custo, mas também encontram aplicações em produtos de cuidados pessoais (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

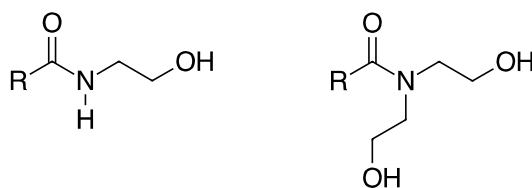


Figura 21. Representação das estruturas de uma monoalcanolamida e de uma dialcanolamida respectivamente.

A Figura 22 sintetiza a discussão sobre as classes de surfactantes apresentadas e as moléculas pertencentes a cada uma dessas classes. É possível observar uma grande diversidade de moléculas tensoativas, e as formas de classificação das mesmas são igualmente variadas, apesar de a classificação pela porção polar do tensoativo ser a mais comumente adotada.

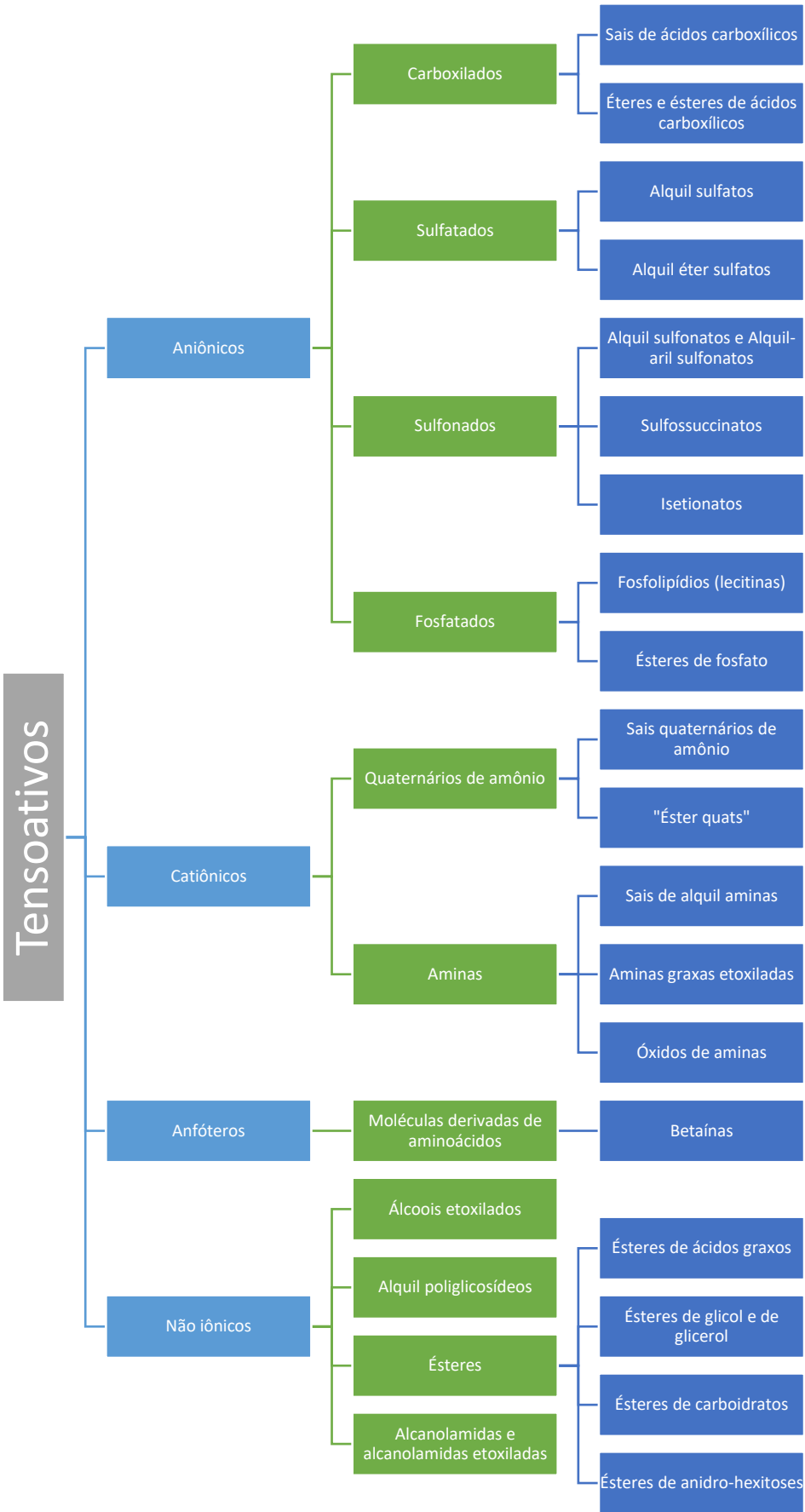


Figura 22. Tipos de tensoativos.

### 3.2. HISTÓRICO

As moléculas tensoativas, importantes para a sociedade moderna, já são conhecidas há milênios. Segundo Couteur e Burreson (2006), foram encontrados registros egípcios que datam de 1500 a.C. sobre sabões feitos com gorduras e cinzas, e além disso, foram encontrados em escavações cilindros de barro com uma espécie de sabão e instruções sobre como sintetizá-lo, com mais de 5000 anos de idade. O início do uso de cosméticos pelos egípcios se deu entre 10.000 a 8.000 a.C., e a palavra cosmético vem da palavra *cosmetae*, atribuída aos escravos romanos que banhavam homens e mulheres em perfume (DEMBITSKY, 2008).

Gregos e romanos utilizavam o sabão misturando-o em cosméticos ou em unguentos para queimaduras e ferimentos. Foi encontrada nas ruínas de Pompéia uma fábrica de sabão (BARBOSA; SILVA, 1995). Os romanos passaram a utilizar o sabão em seus banhos apenas nos últimos séculos da existência de seu império (COUTEUR; BURRESON, 2006).

Apesar disso, o uso principal do sabão pelos romanos era a lavagem de roupas. A lenda conta que as gorduras dos animais sacrificados no Monte Sapo (aliás, os termos *saponificação* e *sabão* derivam do nome desse local) se misturavam com as cinzas das fogueiras do templo, e a mistura era levada pelas chuvas ao longo do rio Tibre, usado pelas lavadeiras romanas (COUTEUR; BURRESON, 2006).

Com o declínio do Império Romano e a chegada da Idade Média, as condições de higiene da civilização europeia tornaram-se precárias, e o sabão caiu em desuso, embora continuasse sendo produzido no oriente, entre os árabes e no Império Bizantino. A palavra *shampoo* só passou a ser utilizada a partir da década de 1760 e tem origem no sânscrito/hindi *champā*, que se refere a flores utilizadas para produzir óleos perfumados para os cabelos (DEMBITSKY, 2008). A fabricação comercial de sabão só foi acontecer no século XIV, na Inglaterra (COUTEUR; BURRESON, 2006).

Como os sabões tendem a precipitar em águas duras (ou seja, em águas com presença de íons como cálcio e magnésio), outros compostos detergentes começam a ser desenvolvidos para tentar resolver esse problema (BARBOSA; SILVA, 1995). Meyers (2006) aponta que os primeiros surfactantes produzidos por meio de rotas químicas mais elaboradas surgiram na I Guerra Mundial, como uma resposta a escassez de óleos e gorduras de origem natural, mas Daltin (2011, p. 45) afirma que “nos anos 1940 a produção de tensoativos (da ordem de 1,6 Mt) se limitava essencialmente aos sabões (sais de ácidos graxos) produzidos de acordo com

uma tecnologia antiga”. O fato é que após a II Guerra Mundial, com o surgimento de novos processos e ativos, a indústria de surfactantes acompanhou os avanços da época. Os alquilbenzeno sulfonatos dominaram a indústria no início dos anos 1960. Contudo, após serem verificados problemas de poluição dos corpos hídricos decorrentes da não degradação do composto, os alquilbenzeno sulfonatos lineares surgem então como uma alternativa mais biodegradável (MEYERS, 2006).

Na década de 1970 o consumo dos produtos que utilizam os tensoativos em suas formulações tornou-se mais diversificado com o aumento do uso de xampus, sabonetes e sabões em pó, gerando uma queda na produção de sabões. Em 1980 os tensoativos catiônicos ganham força no mercado enquanto os tensoativos anfóteros surgem em formulações de baixa irritação, como os xampus infantis. Os anos 1990 são marcados pelo aumento na diversidade das formulações cosméticas e detergentes (DALTIM, 2011).

Apesar de já existir há muito tempo, a indústria de surfactantes encontra possibilidades de crescimento e motivação para a inovação, tais como: as demandas ambientais, na busca por moléculas com maior toxicidade ecológica; e por causa do apelo da indústria cosmética em entregar produtos com maior suavidade, o que faz com que novas formulações surjam constantemente, como as soluções micelares para limpeza da pele e os xampus que não contenham tensoativos sulfatados. A solução micelar mostrada na Figura 23 conta com um tensoativo anfótero (Cocoanfodiacetato dissódico) e um tensoativo polimérico (Poloxamer 184) em sua composição (PROSPECTOR, 2016a, 2016b).



Figura 23. Água Micelar de L'Oréal Paris.

Fonte: L'ORÉAL PARIS <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Disponível em: <<https://www.loreal-paris.com.br/Products/Pele/Agua-Micelar/Agua/Agua-Micelar?shadeitem=132e51f1-5b62-4de4-81af-036ccb855499>>

### 3.3. MERCADO

Segundo o Relatório 4 do Estudos do Potencial de Diversificação da Indústria Química Brasileira, financiado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) (BAIN & COMPANY, 2014), os tensoativos aniônicos representam 28% do mercado de tensoativos global, enquanto os tensoativos não iônicos atingem uma representatividade de 34% desse mercado. No Brasil este cenário é diferente: as duas classes de tensoativos apresentam de fato a maior representatividade no mercado, porém os tensoativos aniônicos possuem uma participação maior que os não-iônicos. Isso pode ser atribuído, entre outros fatores, a uma demanda menos sofisticada, e como consequência tem-se o uso de tensoativos mais baratos - os aniônicos - na confecção dos produtos. Outra razão pode estar associada à dureza da água. Como nosso país apresenta águas menos duras, a necessidade de uso de tensoativos resistentes à dureza é menor.

O relatório mostra ainda que o uso de tensoativos para produtos de limpeza doméstica no Brasil representa 61% do consumo, enquanto que o uso para produtos cosméticos e de higiene pessoal representa 13%. A principal demanda de tensoativos aniônicos no Brasil é para a produção de sabão em pó para roupas. O alquilbenzeno sulfonato linear domina o mercado de tensoativos aniônicos, com uma participação de 84%, enquanto o lauril éter sulfato de sódio - outro representante bem conhecido dos tensoativos aniônicos, conforme abordado na seção 3.1.1 deste trabalho (página 8) - tem uma participação de 9%. Para os tensoativos não-iônicos, a principal demanda é o uso em detergentes. Os catiônicos seriam mais aplicados para limpeza industrial e institucional (limpadores e detergentes industriais) e os anfóteros em cuidados pessoais, com destaque para a produção de xampus. Embora essas sejam as principais demandas, isso não significa que os tensoativos em questão não sejam destinados a outros usos: as 4 classes de tensoativos tem aplicações no setor de cuidados pessoais, em maior ou menor escala.

As seis empresas que dominam o mercado de tensoativos no país segundo o relatório consultado são: Oxiteno, Deten, Stepan, Clariant, BASF e AkzoNobel. Juntas, elas representavam 79% do mercado nacional de tensoativos em 2012.

A produção de tensoativos aniônicos por meio de óleos vegetais e gorduras animais ainda se apresenta como uma rota de produção alternativa (Figura 24). As principais rotas de produção ainda fazem uso das matérias-primas de origem petroquímica. A busca tecnológica por rotas que utilizem matérias-primas de origem natural tem se destacado nos últimos anos.



A substituição das substâncias sintéticas por insumos naturais pode vir a ser uma boa oportunidade para o Brasil (BAIN & COMPANY, 2014).

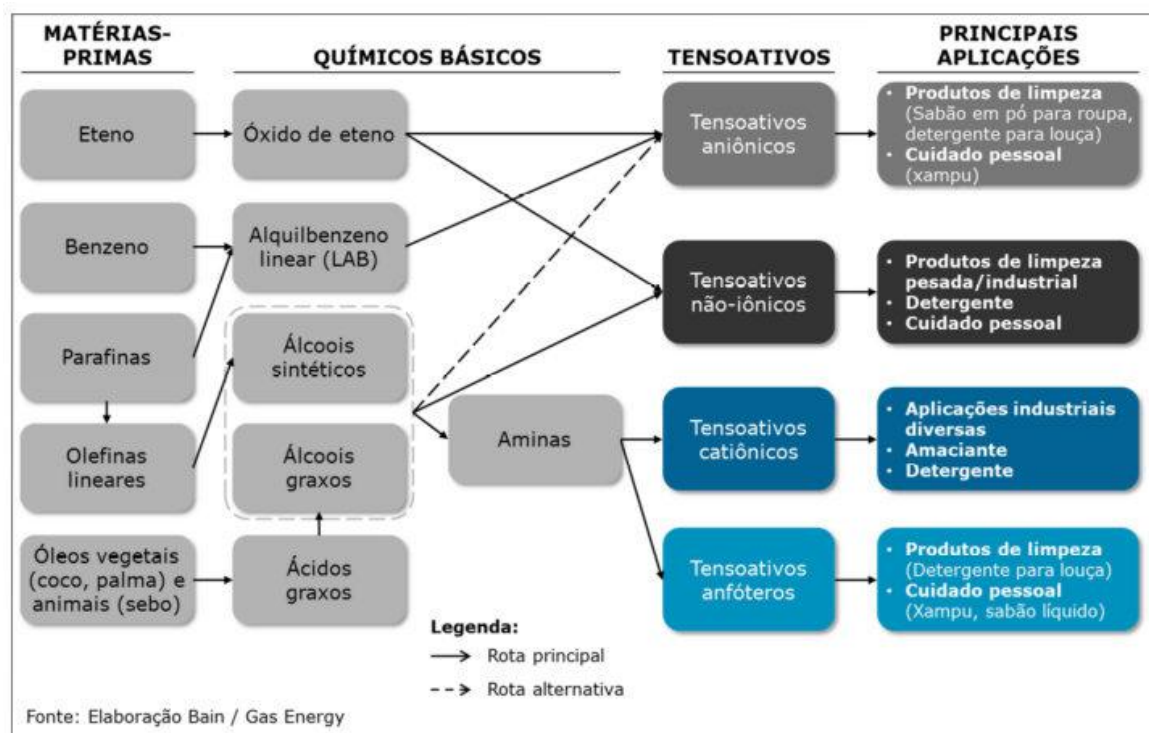


Figura 24. Esquema simplificado das principais rotas de produção de tensoativos.

Fonte: BAIN & COMPANY, 2014, p. 6.

A produção industrial de biossurfactantes ainda não é capaz de competir economicamente com a produção de surfactantes sintéticos. Esse cenário reforça a importância do surgimento de novos processos e de novas cepas mais eficientes como estratégias para reduzir o custo de produção. O uso de substratos mais acessíveis, como resíduos da produção de óleo vegetal, açúcar, e até mesmo o glicerol residual da indústria de biodiesel, auxilia na redução de custo do processo, uma vez que pode representar de 10% a 30% do custo total do processo. A América Latina apresenta grande biodiversidade e um volume considerável de resíduos agroindustriais que podem ser utilizados como substrato na produção de biossurfactantes. Nesse sentido, o Brasil ocupa uma posição de destaque (BRUMANO; SOLER; DA SILVA, 2016).

Brumano, Soler e da Silva (2016), afirmam que, de acordo com a *Transparency Market Research*, os biossurfactantes teriam maior aplicação nos segmentos de detergentes domésticos e de cuidados pessoais.

### 3.4. IMPACTOS DERMATOLÓGICOS E AMBIENTAIS

#### 3.4.1 Efeitos dermatológicos

Os surfactantes estão em contato constante com a nossa pele, podendo interagir com a ela de muitas formas passíveis de provocar irritações e algumas vezes até mesmo reações alérgicas. As micelas dos tensoativos podem retirar as camadas de gordura protetoras da pele (assim como o sebo natural dos cabelos), e isso pode causar irritações. As moléculas livres são pequenas o suficiente para penetrar em camadas mais profundas da pele, o que pode vir a causar algum tipo de reação. Os tensoativos aniônicos seriam mais irritantes à pele, uma vez que suas concentrações micelares críticas seriam mais altas (DALTIM, 2011).

Algumas formas de interação dos surfactantes com a pele que podem causar reações são: a interação com as proteínas superficiais da pele, ligando-se a elas ou desnaturando-as; a interação com os lipídios intercelulares da pele, por meio da desorganização ou da solubilização dos mesmos; a penetração do surfactante através da barreira lipídica; a interação do surfactante com as células da pele. Além disso, é possível haver combinações de diversos fatores de irritação agindo de forma conjunta, como no caso do estresse químico causado pelos surfactantes combinado com o estresse mecânico ao esfregar o produto contra a pele utilizando uma bucha (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009).

#### 3.4.2. Efeitos ambientais

Como foi abordado na introdução deste trabalho, os surfactantes acabam muitas vezes tendo como disposição final os corpos hídricos e acabam causando impactos ao meio ambiente. Os principais fatores de impacto que devem ser considerados são a biodegradabilidade e a ecotoxicidade não apenas do composto tensoativo, mas dos compostos derivados de sua degradação.

A degradação dos surfactantes pelos micro-organismos se dá em um primeiro momento por meio da quebra da molécula, que pode ocorrer em suas extremidades ou não, de forma que sua estrutura e suas propriedades químicas sejam modificadas. A degradação completa se dá com a transformação da molécula tensoativa em dióxido de carbono, água e minerais. O pH, a oxigenação, a temperatura e a concentração de surfactante no meio são condições ambientais importantes para a ocorrência da biodegradação do surfactante. Apesar de cada molécula de surfactante ter suas próprias particularidades e suas condições ótimas de degradação, tem-se que o mecanismo de degradação aeróbico é, geralmente, 4 vezes mais rápido que o anaeróbico. Além dos mecanismos e das condições de biodegradação, a estrutura

da molécula influencia intimamente nesse processo: quanto mais ramificações, menos biodegradável a molécula se torna (DALTIM, 2011).

Os surfactantes catiônicos representam um problema por conta de sua atividade antimicrobiana. Essas moléculas se adsorvem aos micro-organismos responsáveis pela degradação de uma determinada substância, impedindo a absorção de nutrientes e levando-os à morte (DALTIM, 2011). Por outro lado, a exploração desse tipo de surfactante como agentes biocidas poderia levar ao surgimento de bactérias mais resistentes (IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ, 2010). Ivanković e Hrenović (2010) apontam essa adsorção dos tensoativos catiônicos aos micro-organismos como um problema nas estações de tratamento de esgoto que utilizam tratamentos biológicos. Os autores indicam como solução para esse problema, a adsorção desses compostos em células mortas, matéria inorgânica e até mesmo organismos menos sensíveis a essas moléculas como uma forma de proteger esses micro-organismos usados nos tratamentos de esgoto.

A grande maioria dos surfactantes não é considerada passível de bioacumulação, portanto, esse não é um fator de risco tão considerado. O mecanismo de bioacumulação estaria relacionado com o acúmulo das moléculas de surfactantes ou dos resíduos de sua degradação nas camadas de gordura dos animais aquáticos por meio de sua absorção, o que tornaria sua biodegradação mais lenta (DALTIM, 2011).

Apesar dos principais impactos ambientais causados pelos surfactantes estarem relacionados aos ambientes aquáticos, os solos também podem entrar em contato com esses produtos, por meio de produtos agroquímicos que contêm surfactantes, ou dos lodos provenientes das estações de tratamento de esgoto, utilizados como fertilizantes. Os tensoativos não iônicos se mostram tóxicos a plantas terrestres principalmente em solução. (IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ, 2010).

O ciclo de vida de um produto químico deve levar em consideração todos os impactos ambientais que o mesmo pode causar, desde a obtenção de suas matérias-primas até sua confecção, utilização e destino final, e com os tensoativos não deve ser diferente. A biodegradabilidade de um composto tensoativo envolve diversos fatores, como a solubilidade em água, uma estrutura química que permita fácil biodegradação, menos ramificada e com ligações mais fáceis de romper (de grupos éster, por exemplo). Os intermediários da biodegradação também devem ser observados cuidadosamente, uma vez que podem ser mais prejudiciais do que a própria molécula de surfactante (DALTIM, 2011).

### 3.5. SURFACTANTES NATURAIS

O termo surfactante natural se refere, de uma maneira estrita, aos surfactantes obtidos diretamente de fontes naturais, sem sínteses orgânicas envolvidas e com o produto sendo obtido por meio de algum tipo de processo de separação, como uma extração por exemplo. Dentro desse sentido estrito abordado por Holmberg (2001), há uma escassez desses produtos cuja causa não é a disponibilidade dos surfactantes naturais, mas sim o seu custo de obtenção. O desenvolvimento de processos fermentativos com rendimentos adequados seria uma opção de caminho para reverter a situação desfavorável relacionada a esse custo de obtenção. Em um sentido mais amplo, seria possível considerar também os surfactantes cujas matérias-primas tem origem natural.

O poder de limpeza das moléculas de saponina sintetizadas por plantas é conhecido da humanidade há alguns séculos (COUTEUR; BURRESON, 2006). As saponinas são um bom exemplo de substâncias naturais com atividade tensoativa. Sua produção como metabólito estaria relacionada com a defesa contra patógenos, e o seu uso na indústria cosmética está associado com a estabilização de emulsões, como tensoativos em produtos anti-idade e, também, como agentes para intensificação de espuma em xampus (FARIA, 2015).

Vários compostos com propriedades tensoativas são sintetizados por organismos vivos, e os biossurfactantes são apontados como sendo uma das principais classes dos tensoativos naturais. Os biossurfactantes são metabólitos de micro-organismos (como bactérias e fungos) que apresentam atividade tensoativa. São uma das principais classes de surfactantes naturais e podem ser classificados do ponto de vista químico como glicolipídios, lipopeptídeos e lipoproteínas, fosfolipídios, surfactantes poliméricos e surfactantes particulados (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Algumas propriedades dos biossurfactantes representam vantagens estratégicas frente aos surfactantes sintéticos convencionais. Nitschke e Pastore (2002) enumeram algumas dessas características vantajosas, que são listadas a seguir:

- Biodegradabilidade e baixa toxicidade.
- Maior estabilidade térmica e de pH, bem como uma maior tolerância à força iônica por parte de alguns biossurfactantes.
- Maior atividade de redução da tensão superficial em menor concentração.
- Podem ser sintetizados a partir de substratos renováveis e possuem ampla diversidade química/estrutural.

Uma vez que os biossurfactantes são metabólitos de micro-organismos, eles possuem estruturas, funções e propriedades muito diversas, o que garante uma ampla gama de aplicações, que podem até mesmo ser mais específicas. Para o micro-organismo, os biossurfactantes aumentam a disponibilidade de substrato, atuam no transporte de nutrientes e tem ação biocida (MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014).

### **3.5.1. Glicolipídios**

Os glicolipídios são os biossurfactantes mais utilizados devido a sua atividade biológica, sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, suas propriedades físico-químicas e a multifuncionalidade que pode apresentar quando aplicados a formulações cosméticas (LOURITH; KANLAYAVATTANAKUL, 2009).

Os soforolipídios são glicolipídios produzidos originalmente por *Yarrowia sp.* São formados pela ligação do dissacarídeo soforose a um hidroxiácido graxo de cadeia longa (MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014). São bons redutores de tensão superficial, possuem atividade antimicrobiana e boas propriedades hidratantes. Além disso, se mostram multifuncionais como surfactantes e ainda podem ser utilizados como ativos em cosméticos. Dentre alguns exemplos, podemos citar sua presença em lápis e cremes labiais, sombras, bem como em cosméticos em pó compacto e em soluções aquosas. Suas propriedades antibacterianas também podem ser aproveitadas em formulações para acne e anticaspa (LOURITH; KANLAYAVATTANAKUL, 2009). Os soforolipídios podem se apresentar com a extremidade carboxílica do ácido graxo ligada ou não à soforose (Figura 25), o que pode levar a variações em suas propriedades. Aqueles que apresentam essa extremidade carboxílica ligada à soforose são melhores redutores de tensão superficial e possuem maior atividade microbiana, enquanto que aqueles que não apresentam essa ligação possuem maior capacidade de formação de espuma e solubilidade (MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014).

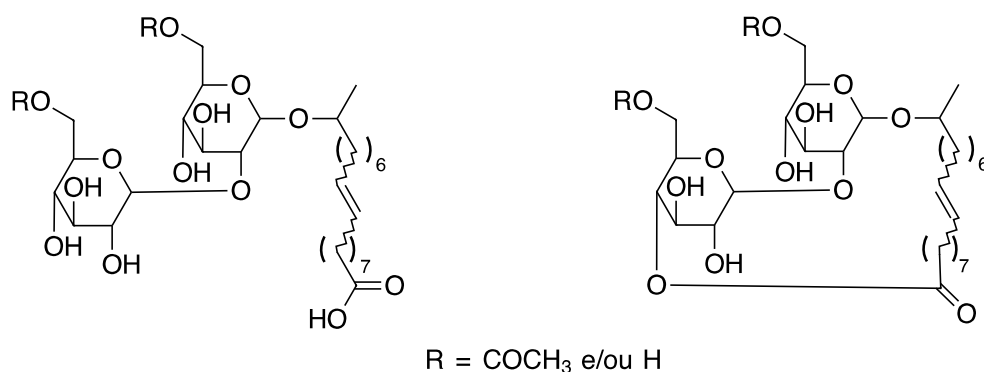


Figura 25. Estrutura dos sofrorolipídios com a extremidade carboxílica livre e ligada à sofrorose respectivamente.

Os ramnolipídios são biossurfactantes considerados de baixo peso molecular e auxiliam na disponibilização de substratos hidrofóbicos ao metabolismo do micro-organismo que o sintetiza (MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014). Os ramnolipídios são produzidos por *Pseudomonas sp.*, e a espécie *Pseudomonas aeruginosa* produz o biossurfactante em escala industrial. São compostos de uma ou duas moléculas de ramnose ligadas a até três moléculas de hidroxiácidos graxos que possuem comprimento de cadeia variável, sendo predominante o ácido  $\beta$ -hidroxidecanóico (Figura 26). São tensoativos eficazes e também apresentam atividade antimicrobiana. Alguns exemplos de formulações que contém os ramnolipídios são produtos anticaspa e repelentes. Há registros de seu uso também como antirrugas/antienvhecimento (LOURITH; KANLAYAVATTANAKUL, 2009).

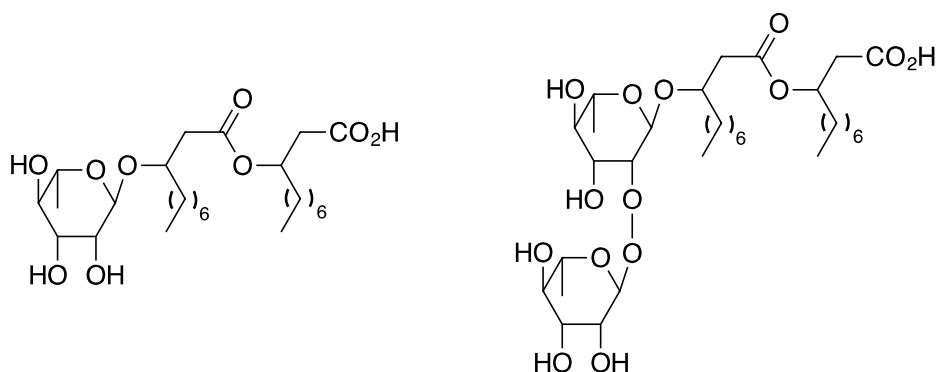


Figura 26. Estruturas de ramnolipídios contendo respectivamente uma e duas unidades de ramnose.

Os lípidos de manosil-eritritol também são um exemplo de glicolipídios explorados pelo segmento cosmético e podem ser usados como emulsionantes, dispersantes e detergentes. Podem ser produzidos por *Yarrowia antarctica* e estão presentes em formulações

cosméticas antirrugas como surfactante e como ativos em cosméticos que previnem a "aspereza" da pele (LOURITH; KANLAYAVATTANAKUL, 2009).

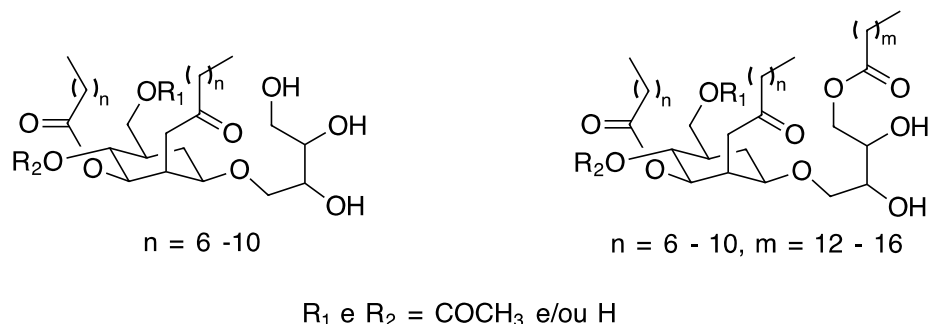


Figura 27. Estrutura de um lipídio de manosil-eritrol diacilado e triacilado respectivamente.

Os biossurfactantes apresentados são obtidos em cultivos dos micro-organismos citados. Outros surfactantes que possuem açúcares como grupamento hidrofílico são os alquil poliglicosídeos e os ésteres de carboidratos, abordados anteriormente no item 3.1.4, correspondente à seção de surfactantes não iônicos (página 15).

### 3.5.2. Lipopeptídeos e lipoproteínas

Os aminoácidos e os peptídeos de cadeia curta também podem ser um grupo polar constituinte dos surfactantes assim como os açúcares. Os lipopeptídeos são formados por cadeias lineares ou cíclicas de aminoácidos, ligados a ácidos graxos por ligações do tipo éster ou amida (MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014). Barros et al. (2007) afirma que a porção proteica da molécula pode ser neutra ou aniônica e aponta os lipopeptídeos como os surfactantes mais efetivos.

Holomberg (2001) aponta a surfactina (Figura 28), produzida por *Bacillus subtilis* como o biossurfactante mais estudado e também como um dos poucos biossurfactantes que encontrou uso comercial, com diversas aplicações farmacológicas. É um anticoagulante sanguíneo e um tensoativo poderoso (MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014). As liquenissinas são produzidas por *Bacillus licheniformis* e são mais um exemplo de biossurfactantes lipopeptídicos (MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014).

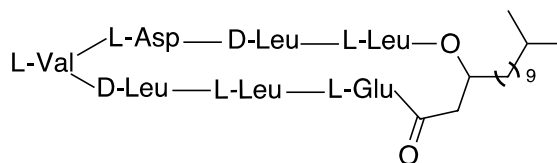


Figura 28. Estrutura química da surfactina.

Além dos biossurfactantes apresentados, obtidos em cultivos dos micro-organismos em questão, há também aqueles cuja parte polar contém aminoácidos. Os acil-glutamatos (Figura 29) derivados do ácido glutâmico são tensoativos aniônicos suaves, com baixa capacidade de formação de espuma e que melhoram a sensação da pele ao produto, durante e após a aplicação. Os sarcosinatos (Figura 30) são produtos da condensação de ácidos graxos com a sarcosina, também chamada N-metilglicina; são tensoativos aniônicos suaves em relação a pele e apresentam ação condicionante, sendo excelentes para uso cosmético (BAREL; PAYE; MAIBACH, 2009). As betaínas, surfactantes anfóteros abordados na seção 3.1.3 (página 14) também são importantes exemplos de tensoativos derivados de aminoácidos.

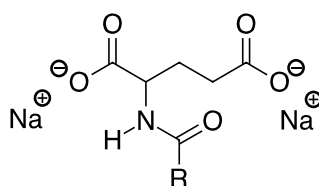


Figura 29. Representação de um acil glutamato dissódico.

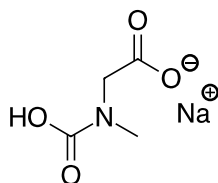


Figura 30. Representação de um acil sarcosinato de sódio.

### 3.5.3. Fosfolipídios

Como mencionado anteriormente na seção 3.1.1 (página 8), fosfolipídios como as lecitinas de ovo e soja são considerados tensoativos fosfatados naturais (DALTIM, 2011). As lecitinas são substâncias constituídas, majoritariamente, por fosfolipídios que lhes confere atividade tensoativa. O organismo humano possui boa tolerância às lecitinas, que são amplamente aplicadas como emulsionantes pela indústria alimentícia (FANI, 2016). Tem



também aplicação na indústria de cosméticos por suas propriedades emulsificantes, e por auxiliarem na absorção de outros ingredientes e entregam mais suavidade à pele (LUSH COSMÉTICOS BRASIL, 2017). Os fosfolípidios também estão presentes nas estruturas biológicas, como as bicamadas lipídicas verificadas em membranas celulares, por exemplo. Compostos fosfatados com propriedades tensoativas podem ser secretados pelos micro-organismos, excretados no meio extracelular ou podem ainda consistirem em componentes celulares minoritários (MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014).

### 3.5.4. Biossurfactantes poliméricos

A maioria dos surfactantes poliméricos naturais não é do tipo bloco, conforme abordado na seção 3.1 (página 5), mas consistem em polímeros ramificados, como por exemplo, uma cadeia lipofílica/hidrofóbica e ramificações hidrofílicas. Entregam uma baixa redução da tensão superficial, mas apresentam boas propriedades emulsionantes (DALTIM, 2011; MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014).

Muitos micro-organismos sintetizam surfactantes poliméricos. Como exemplo, pode-se citar o emulsan, sintetizado por *Acinetobacter calcoaceticus*, e o liposan, sintetizado por *Yarrowia lipolytica*. No emulsan (Figura 31), os ácidos graxos estão ligados a um esqueleto de heteropolissacarídeos, enquanto o liposan é constituído de carboidratos e proteínas (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

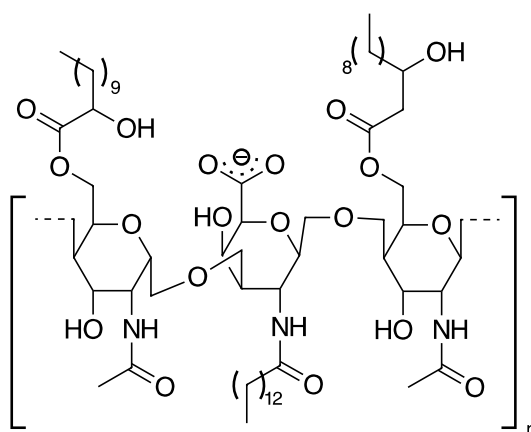


Figura 31. Estrutura do emulsan.

### 3.5.5. Biossurfactantes particulados

Os surfactantes particulados consistem em células microbianas hidrofóbicas, que apresentam alguma atividade tensoativa devido a componentes dessa superfície celular. Também podem ser chamados de surfactantes particulados vesículas produzidas por micro-

organismos para auxílio na captação de hidrocarbonetos, como é verificado em bactérias do gênero *Acinetobacter sp.*, entre outras (MORAIS; ANGELIS, 2012; MULLIGAN; SHARMA; ACKMEZ, 2014).

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. ANÁLISE DE PATENTES

Para a realização da prospecção tecnológica no presente trabalho, realizou-se uma análise de patentes utilizando a base de patentes *Patent Inspiration*, disponível no site <<http://www.patentinspiration.com/>>. A plataforma é uma das ferramentas voltadas para inovação disponibilizadas pelo AULIVE Software, que possui escritórios na Bélgica e um centro de inovação na Austrália.

A base *Patent Inspiration* possui uma versão gratuita, que apesar de permitir a realização de uma pesquisa completa, fornece apenas análises mais básicas e limitadas. Há também uma versão paga, com análises mais completas, além da versão gratuita, que foi a versão utilizada neste trabalho (Figuras 32 e 33).

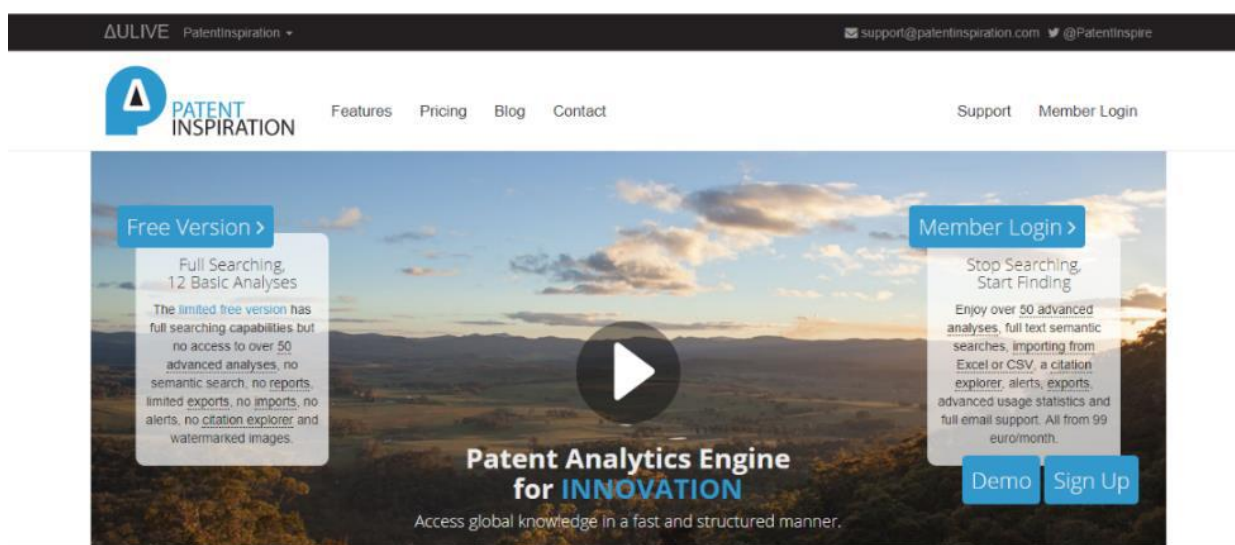


Figura 32. Interface da base de patentes Patent Inspiration.

Fonte: website *Patent Inspiration*.

Figura 33. Interface de busca na versão gratuita da base Patent Inspiration.

Fonte: website *Patent Inspiration*.

Foram realizadas pesquisas em documentos de patentes concedidas e não concedidas com as palavras-chave definidas previamente. O critério de tempo levado em consideração para as pesquisas foi o *first priority date* – data de apresentação de um primeiro pedido de patente em qualquer lugar do mundo – tendo ocorrido de 2007 a 2017. Foram então coletadas na base as seguintes análises:

- Evolução temporal;
- Depositantes;
- Países requerentes;
- Códigos das categorias e temas inseridos na Classificação Internacional de Patentes (IPC).

Foram utilizadas as seguintes expressões e palavras-chave para as buscas: *biosurfactant* (biossurfactante), “*natural surfactant*” (surfactante natural), *cosmetic* (cosmético) “*personal care*” (do inglês, cuidados pessoais), “*personal care applications*” (utilização para cuidados pessoais) “*hygiene compositions*” (formulações de higiene). A escolha desses termos foi auxiliada por uma ferramenta de busca da base chamada *Find related terms*, que encontra sinônimos e palavras com erros de ortografia, de forma a melhorar os resultados da busca (Figura 34). Também foram utilizados os termos “*sulfate-free*” (livre de sulfato) e *surfactant* (surfactante), em uma segunda busca.

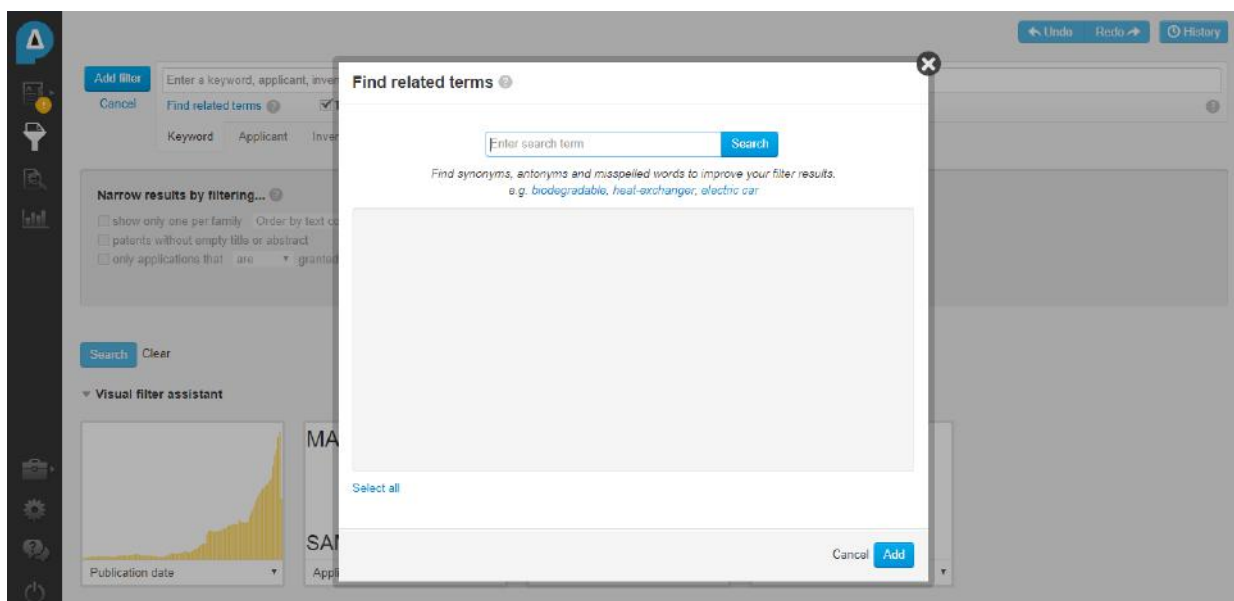


Figura 34. Recurso “Find related terms” da base Patent Inspiration.

Fonte: website *Patent Inspiration*

## 4.2. ANÁLISE DE ARTIGOS

De forma a complementar o estudo prospectivo, realizou-se uma busca de artigos e outros documentos científicos na base *Scopus* disponível em <<https://www.scopus.com/>>. O acesso a essa base é restrito, mas disponibilizado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro por meio de seu sistema institucional.

Para esta busca de documentos científicos, foram utilizadas as mesmas expressões e palavras-chave utilizadas nas buscas de patentes, combinadas da mesma forma, considerando-se um intervalo de 10 anos – de 2007 a 2017. Os campos nos quais as palavras-chave foram buscadas foram o título das publicações, seus *abstracts* e as palavras-chave que a base de dados relaciona às suas publicações. Através dos resultados obtidos, foram analisados:

- Distribuição de documentos por ano de publicação;
- Distribuição de documentos por área de conhecimento;
- Distribuição de documentos por tipo de publicação científica;
- Instituições associadas às publicações;
- Países/Territórios das publicações;
- Fonte das publicações.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. ANÁLISE DE PATENTES

A combinação das palavras-chave e termos utilizados para a construção da busca foi feita utilizando os operadores booleanos AND e OR, e o operador de truncamento \*, além do uso de parênteses. O uso de parênteses tem por objetivo agrupar as palavras-chave; o operador AND relaciona os termos utilizados, retornando o resultado de uma intersecção (ou seja, retorna um termo E outro); o operador OR faz com que a busca retorne um termo OU outro, ou até mesmo ambos os termos pesquisados; o operador de truncamento \* possibilita o retorno de palavras com terminações variadas: por exemplo, ao inserir na caixa de busca a expressão *surfactant\**, isso permite à base retornar resultados contentando tanto a palavra *surfactant* quanto a palavra *surfactants* (SÁLVIO, 2010). A base só permite que o operador \* seja utilizado ao final das palavras. Assim sendo, a busca foi feita a partir da seguinte combinação:

**(biosurfactant\* OR "natural surfactants" OR "natural surfactant") AND ("personal care" OR "personal care applications" OR "hygiene compositions" OR cosmetic\*)**

As palavras e termos acima deveriam estar presentes no título e no *abstract* da patente em questão, e a ferramenta *Stemming* da base, que tem por objetivo tentar reduzir um determinado termo de pesquisa a sua palavra-chave mais básica, estava ativada. O resumo da estratégia de busca e os números resultantes para essa busca estão listados na Tabela 1:

Tabela 1. Busca de patentes no intervalo de 2007 a 2017 em *Patent Inspiration*.

Palavras-chave	Campo	Nº total de patentes	Nº de patentes concedidas	Nº de patentes não concedidas
(biosurfactant* OR "natural surfactants" OR "natural surfactant") AND ("personal care" OR "personal care applications" OR "hygiene compositions" OR cosmetic*)	Título e Resumo	96	25	71

Fonte: Elaborada pela autora a partir de dados de PATENT INSPIRATION, 2017.

As análises de evolução temporal, países, depositantes, e por código IPC estão detalhadas nos tópicos a seguir.

- *Evolução temporal*

A evolução temporal em relação ao ano de publicação mostra que há um crescimento do número de patentes publicadas, especialmente a partir de 2010, e que esse número permanece constante de 2015 a 2017, como é possível observar na Figura 35. É possível observar que 2011 foi o ano mais intenso de publicações referentes ao tema conforme a busca. Das 23 patentes publicadas em 2011, 17 delas apresentavam como requerente a empresa Toyo Boseki. O grande número de depósitos de patentes por parte dessa companhia foi responsável pelo desequilíbrio na curva de evolução temporal observado. Seis das 11 patentes publicadas em 2009 também tem a companhia como requerente.

Ao analisar a distribuição de patentes ao longo dos anos de acordo com o ano do primeiro depósito (Figura 36), observa-se que o ano com maior atividade foi 2009. Das 16 patentes depositadas, 12 apresentavam como requerente a empresa Toyo Boseki, e essas 12 foram publicadas em 2011. Das 13 patentes depositadas em 2010, 5 tinham como requerente a companhia, e essas 5 patentes também foram publicadas em 2011. Não foi observado nenhum depósito ou publicação no ano de 2012 por parte da companhia, e não foram verificados novos depósitos de patentes por parte da Toyo Boseki desde 2013.

Verificou-se que o ano de 2016 apresentou a atividade mais baixa, com apenas 1 pedido de patente, e que em 2017 não houve apresentação de um primeiro pedido de patente em qualquer lugar do mundo até o fechamento desse trabalho.

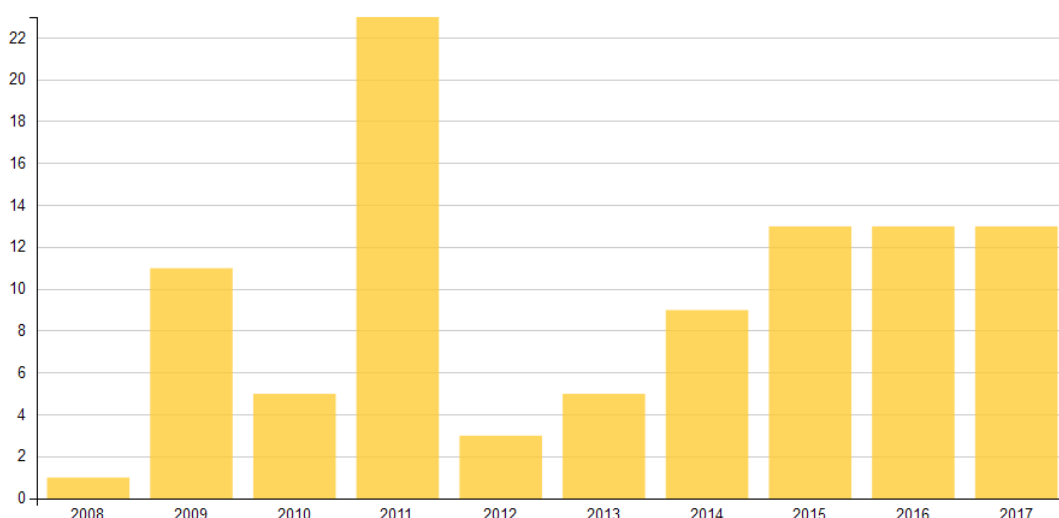


Figura 35. Distribuição das patentes por ano de publicação.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

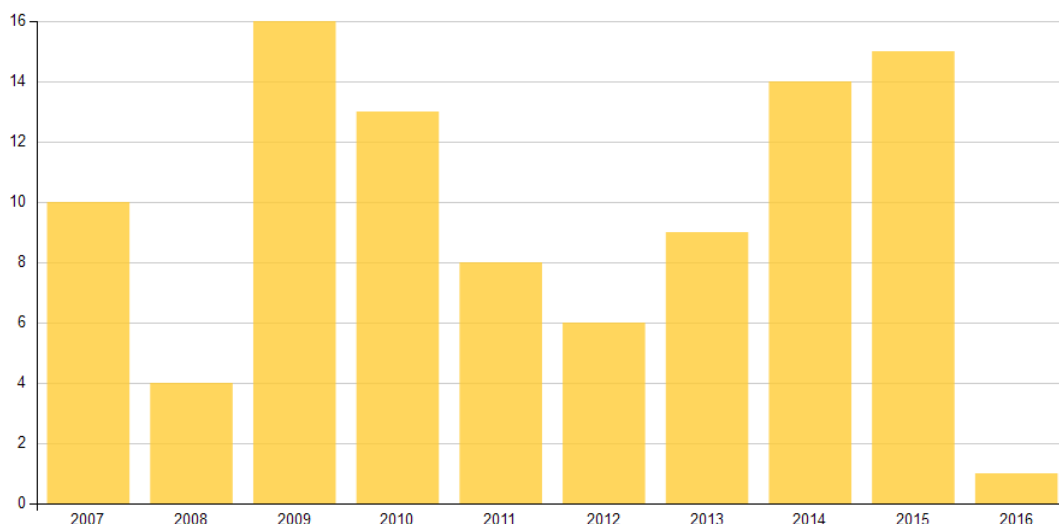


Figura 36. Distribuição das patentes por ano do primeiro depósito.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

- Países depositantes

A Figura 37 mostra a distribuição de patentes por países depositantes para a busca, e é possível observar que esses países se concentram no hemisfério norte, com exceção da Austrália. O país com maior quantidade de patentes é o Japão, com 38 patentes, seguido da República da Coreia, com 15, da Alemanha com 13 e da China, com 8. Taiwan (República da China) e França apresentam 5 patentes na lista cada um, enquanto Estados Unidos, Austrália e Nova Zelândia apresentam 2 patentes cada um. Os Países Baixos e a Espanha possuem na lista 1 patente cada.

Uma patente, com ou sem pequenas alterações em seu conteúdo, pode ser depositada em diferentes países ao redor do mundo. Na busca, uma patente que tem a *Université de Lille Sciences et Technologies* (uma universidade francesa) como depositante foi depositada também no Brasil. A patente em questão tem como título “Biossurfactantes produzidos por uma nova cepa de *Bacillus subtilis*, composição incluindo os mesmos, método para obter os mesmos e uso dos mesmos”. A patente em questão ainda não foi concedida.

Ao todo, a lista fornecida pela base nos dá um total de 92 patentes, enquanto o total retornado pela busca é de 96 patentes. Pode ser que este fato esteja relacionado ao uso da versão gratuita e mais limitada da base. De qualquer forma, ainda é possível fazer uma boa observação do cenário com esses números.





Figura 37. Distribuição de patentes por países depositantes.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

- Depositantes

O depositante dos direitos de uma patente pode ser o próprio inventor ou alguma organização para a qual ele trabalha. A Figura 38 mostra os 10 principais depositantes para a busca executada. A companhia Toyo Boseki é a maior depositante, com 31 patentes. A companhia japonesa é conhecida como Toyobo (TOYO TIRE & RUBBER, 2017), e atua em três principais segmentos: filmes e polímeros funcionais, materiais industriais, e cuidados com a saúde, atuando também no segmento têxtil. Foi fundada em 1882 como uma empresa têxtil (TOYOBO, 2017).

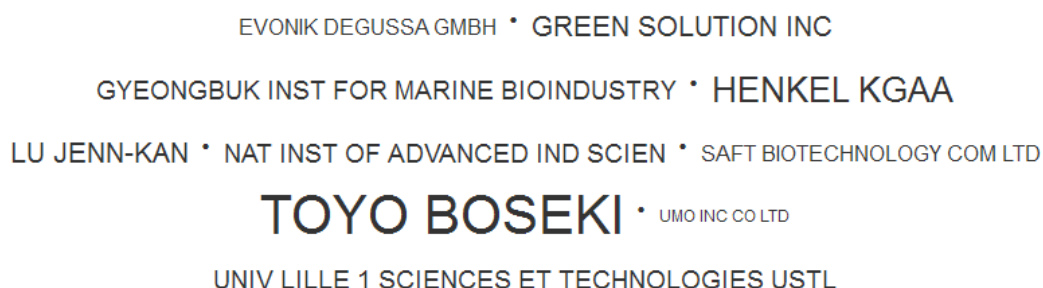


Figura 38. Dez principais depositantes das patentes encontradas para o filtro de busca selecionado.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

Pode-se observar que os depositantes não são apenas companhias/indústrias, mas também institutos de pesquisa, e uma universidade. A partir disso, observa-se que os

investimentos nessa área de pesquisa parte de setores diversificados. Há também uma pessoa como depositante, Lu Jenn-Kan, que aparece também como inventora.

- Análise por código IPC

Foram obtidas na base as análises de distribuição das patentes de acordo com o código da Classificação Internacional de Patentes (IPC), tanto para as patentes que foram concedidas quanto para as que não foram concedidas. A classificação se baseia no tema de cada patente, de acordo com sua área tecnológica. Segundo o Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), as áreas tecnológicas são divididas em classes, subclasses, grupos principais e grupos. A distribuição fornecida pelo *Patent Inspiration* se baseia nos grupos principais do sistema hierárquico dessa classificação. Foi feita uma distribuição dentro de 20 grupos e dentro do escopo do presente trabalho, definiu-se que os grupos mais relevantes seriam: A61K8/00 – *Cosmetics or similar toilet preparations* – (“Cosméticos ou produtos de higiene afins”), A61Q19/00 – *Preparations for care of the skin* (“Preparações para cuidados com a pele”), A61Q5/00 – *Preparations for care of the hair* (“Preparações para cuidados com os cabelos”) e C11D1/00 – *Detergent compositions based essentially on surface-active compounds* (“Composições detergentes baseadas essencialmente em compostos tensoativos”). É importante ressaltar que uma patente pode pertencer a mais de um grupo de classificação, e por levar esse fato em consideração, os resultados obtidos, que são apresentados nas Figuras 39 e 40, mostram gráficos com porcentagens referentes a um número maior que o número das patentes encontradas.

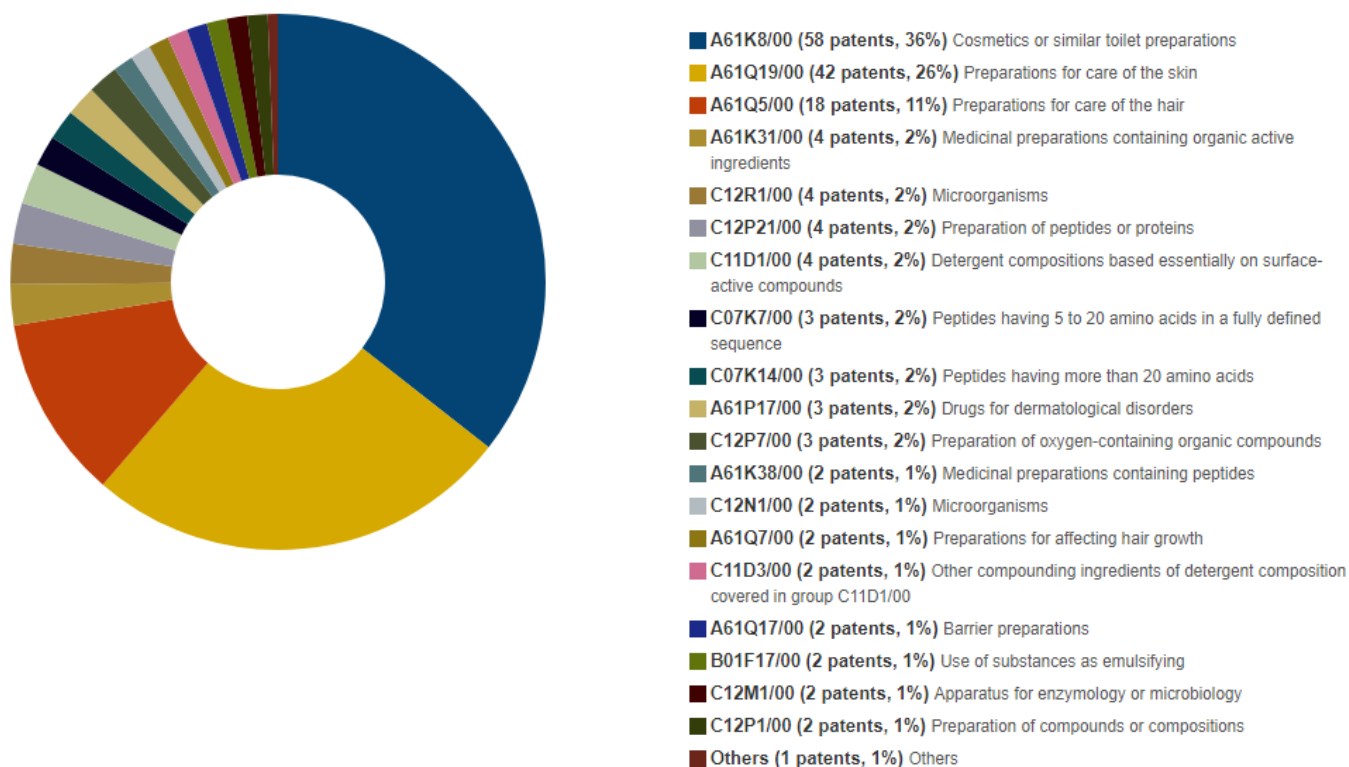


Figura 39. Distribuição das patentes não concedidas de acordo com o código IPC.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

Dentro das patentes não concedidas, é possível observar que 58 patentes se enquadram no grupo A61K8/00, 42 patentes se enquadram no grupo A61Q19/00, 18 patentes se enquadram no grupo A61Q5/00 e 4 patentes se enquadram no grupo C11D1/00. Destaca-se também a presença de um grupo sobre preparações que afetam o crescimento capilar (A61Q7/00).

Todas as patentes dentro da classificação A61K8/00 se enquadram também ou na classificação A61Q19/00, ou na A61Q5/00, ou na A61Q7/00, ou na C11D1/00. Oito das 18 patentes na classificação A61Q5/00 tinham como depositante a companhia Toyo Boseki. De uma maneira geral as patentes dessas classes relevantes abordam cosméticos e composições para serem aplicadas a cosméticos, e algumas ainda abordam métodos de preparação/obtenção do surfactante. Apesar da presença dos surfactantes naturais de origem vegetal, os biossurfactantes estão em destaque dentro dos resultados dessa busca, especialmente os glicolipídios, mas também a surfactina e outros lipopeptídios aparecem em cena. Algumas dessas formulações, apesar da presença do surfactante natural, ainda tinham surfactantes aniônicos e até mesmo sulfatados em sua composição.

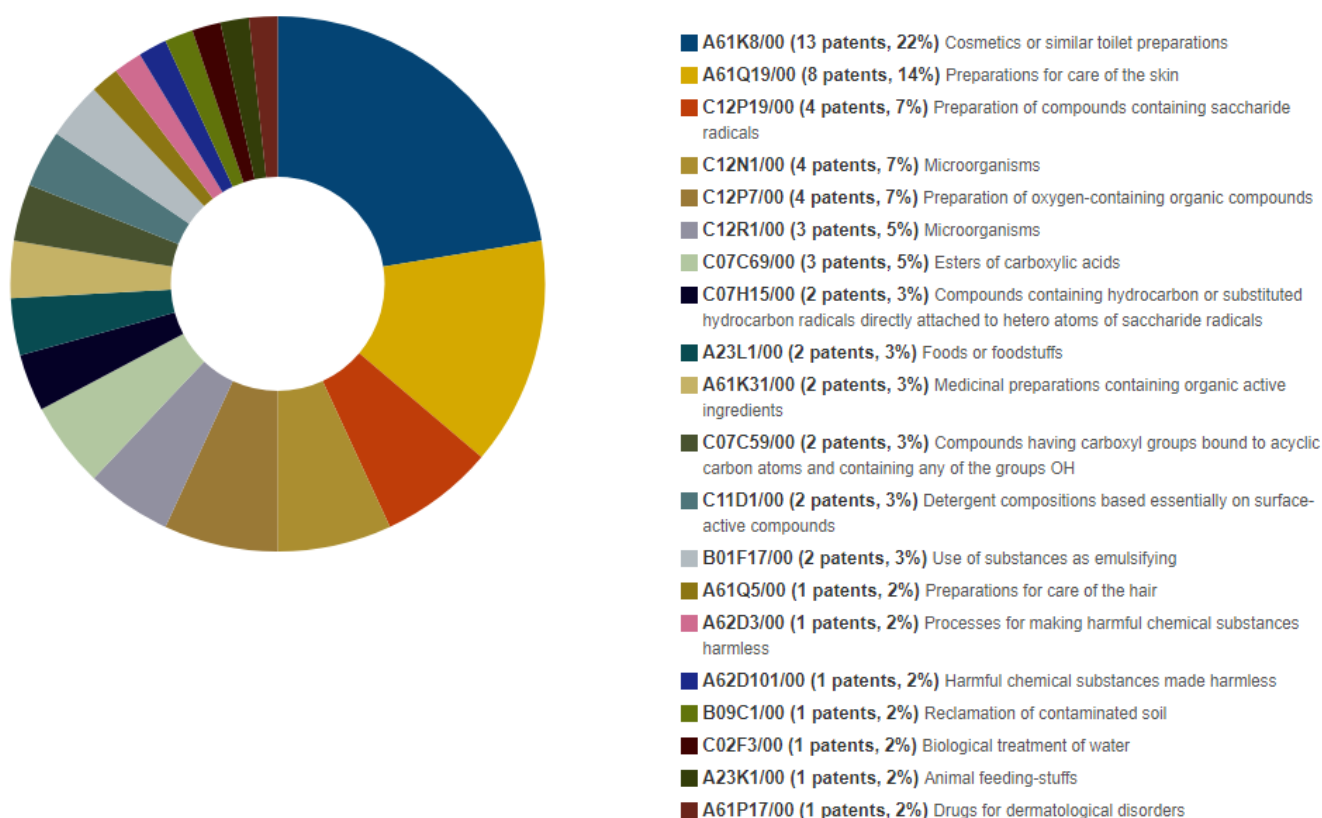


Figura 40. Distribuição das patentes concedidas de acordo com o código IPC.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

Dentro das patentes concedidas, é possível observar que 13 patentes se enquadram no grupo A61K8/00, 8 patentes se enquadram no grupo A61Q19/00, 1 patente se enquadra no grupo A61Q5/00 e 2 patentes se enquadram no grupo C11D1/00.

Analisando as patentes concedidas, é possível observar que há uma forte predominância daquelas relacionadas aos biossurfactantes, especialmente os lipopeptídeos (embora seja possível verificar patentes relacionadas aos glicolipídios). Cinco das 15 patentes estão relacionadas com biossurfactantes produzidos pelo micro-organismo *Aureobasidium pullulans*. Também há patentes que falam sobre composições surfactantes de origem vegetal. Algumas das patentes concedidas ainda abordam métodos de obtenção/produção desses compostos, mas apenas 3 delas focam em equipamentos, sistemas e/ou produção ao invés de focar nas substâncias ou nas formulações.

Diante da atual presença marcante no mercado de produtos capilares sem surfactantes sulfatados, foi elaborada também uma busca relacionada especificamente ao termo *sulfate-free*, que costuma designar tais produtos. A busca foi feita a partir da seguinte combinação de

termos: ("**sulfate-free**") AND (**surfactant\***). Essa combinação de termos deveria estar presente no título e no *abstract* da patente em questão, e a ferramenta *Stemming* da base estava ativada. O resumo da estratégia de busca e os números resultantes para essa busca estão listados na Tabela 2:

Tabela 2. Busca de patentes no intervalo de 2007 a 2017 em *Patent Inspiration*.

Palavras-chave	Campo	Nº total de patentes	Nº de patentes concedidas	Nº de patentes não concedidas
("sulfate-free") AND (surfactant*)	Título e Resumo	29	3	26

Fonte: Elaborada pela autora a partir de dados de PATENT INSPIRATION, 2017.

As análises de evolução temporal, países, depositantes, e por código IPC estão detalhadas nos tópicos a seguir:

- *Evolução temporal*

Por meio das Figuras 41 e 42, é possível observar que o interesse pelo tema é bem recente, o que justifica a pequena quantidade de patentes relacionadas a esse termo. É possível observar que o ano de 2016 foi o de mais intensa atividade no que diz respeito às publicações, e que as publicações referentes aos termos de busca só começaram a surgir em 2013. Os números de patentes publicadas por ano não sofrem variações bruscas.

Já em relação ao ano do primeiro depósito, observou-se que o ano de maior atividade foi 2011, com a companhia Amorepacific Corporation, responsável por 8 das 9 patentes depositadas naquele ano. Todas as patentes da companhia que apareceram na busca foram de fato depositadas em 2011. Segundo informações do site LinkedIn, a Amorepacific é uma empresa coreana do segmento de cosméticos,

A companhia responsável pela única patente depositada em 2011 que não tinha a Amorepacific como requerente foi a Firmenich & Cie, uma empresa voltada para os segmentos de aromas e de produtos para a indústria de cuidados pessoais (BLOOMBERG, 2017).

Em 2012 é possível observar que apenas 1 patente foi depositada, e essa patente pertence ao requerente Guangzhou Liby Enterprise CO., LTD, uma companhia chinesa de produtos de limpeza (BLOOMBERG, 2017). Não há desde 2016 apresentação de um primeiro pedido de patente em qualquer lugar do mundo.

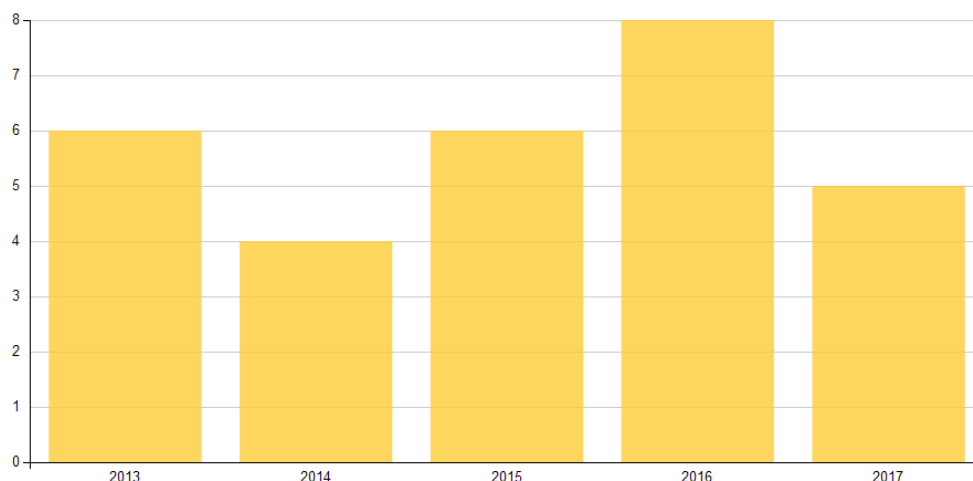


Figura 41. Distribuição das patentes por ano de publicação.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

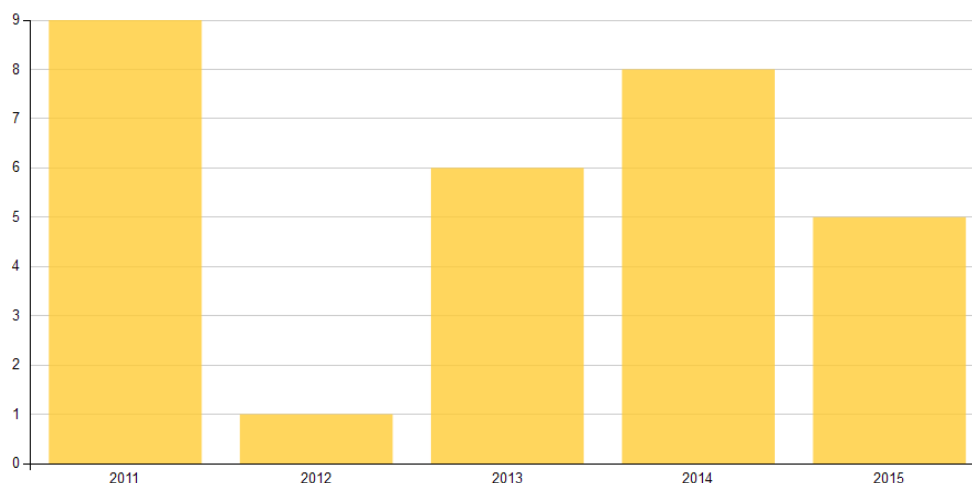


Figura 42. Distribuição das patentes por ano do primeiro depósito.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017

- Países depositantes

A Figura 43 mostra a distribuição de patentes por países depositantes para a busca e, por ela, é possível observar que esses países se concentram no hemisfério norte. O país com maior quantidade de patentes são os Estados Unidos, com 12 patentes, seguidos da República da Coreia e da França com 8 cada uma. A Suíça e a Alemanha apresentam nesta lista 1 patente cada.

Ao todo, a lista fornecida pela base nos dá um total de 30 patentes, enquanto o total retornado pela busca é de 29 patentes. Isso é explicado pelo fato de uma das patentes ser americana e francesa.



Figura 43. Distribuição de patentes por países depositantes.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

- Depositantes

A Figura 44 mostra os 17 depositantes das patentes para a busca executada. A companhia coreana Amorepacific Corp. é a maior depositante, com 8 patentes, seguida da Rhodia Operations, com 7. Tendo em vista esses números, que compreendem metade dos resultados obtidos, é possível afirmar que as instituições privadas estão mais ativas nesse campo. Para essa análise, observou-se também que muitas vezes o inventor aparecia como depositante juntamente com a organização, por isso os nomes desses depositantes aparecem juntamente com os nomes das companhias na imagem.

AMOREPACIFIC CORP • BURCH KIMBERLY • DOBROWOLSKI DAVID V  
 ELEMENTIS SPECIALTIES INC • FIRMENICH & CIE • GRIFFIN JAMES  
 GUANGZHOU LIBY ENTPR CO LTD • HENKEL KGAA • HERCULES INC • KENNY TIMOTHY  
 KIPLINGER JON • OREAL • PATEL RAJESH • RHODIA OPERATIONS  
 TANAVADE JUIE • THE SUN PRODUCTS CORP • YANG BINHUA

Figura 44. Depositantes das patentes encontradas para o filtro de busca selecionado.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

- Análise por código IPC

Foram obtidas na base as análises de distribuição das patentes de acordo com o código da Classificação Internacional de Patentes (IPC), tanto para as patentes que foram concedidas quanto para as que não foram concedidas. Os resultados obtidos são apresentados nas imagens a seguir:

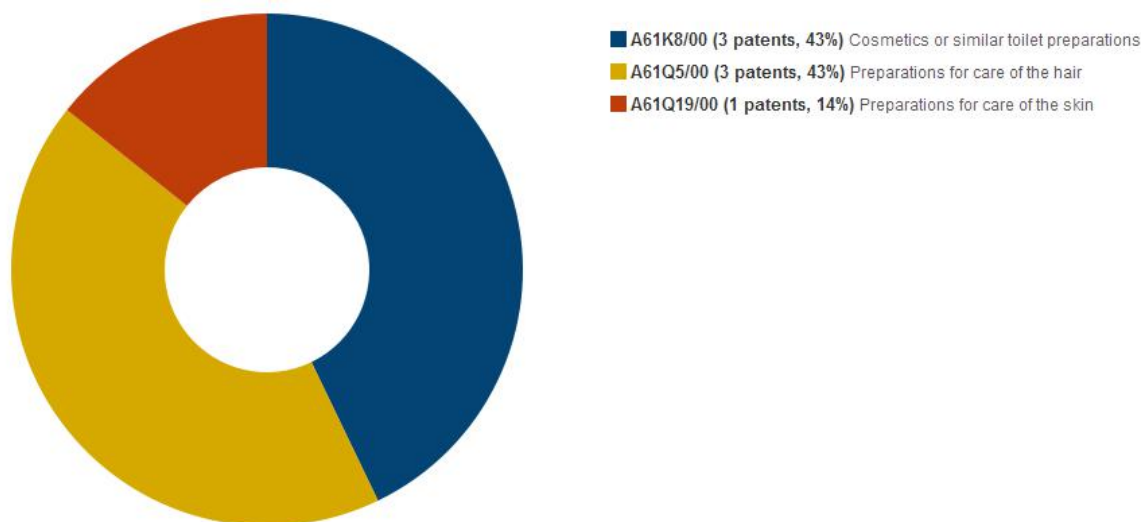


Figura 45. Distribuição das patentes concedidas de acordo com o código IPC.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

A partir da Figura 45, é possível observar que as 3 patentes concedidas se encaixam nos grupos A61K8/00 e A61Q5/00, enquanto uma das patentes se encaixa também no grupo A61Q19/00. A patente que se encaixa no grupo cujo tema envolve as formulações para cuidados com a pele tem como título “*Sulfate-free structured liquid surfactants*” e fala de uma composição tensoativa para ser utilizada em produtos de cuidados pessoais, constituída de uma mistura de surfactantes aniônicos, hidroxissultáinas e anfodiacetatos. As outras duas patentes se focam de fato na limpeza capilar.



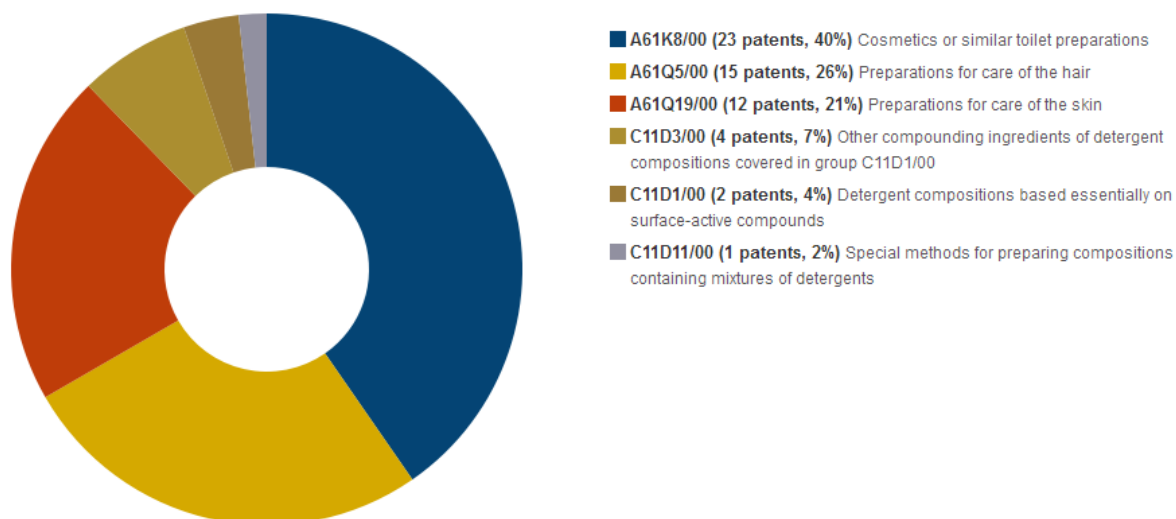


Figura 46. Distribuição das patentes não concedidas de acordo com o código IPC.

Fonte: PATENT INSPIRATION, 2017.

Dentro das patentes não concedidas, é possível observar que 23 patentes se enquadram no grupo A61K8/00, 12 patentes se enquadram no grupo A61Q19/00, 15 patentes se enquadram no grupo A61Q5/00 e 2 patentes se enquadram no grupo C11D1/00.

Ao analisar as patentes não concedidas para essa busca, observa-se que estão voltadas para limpeza e higiene, com um foco maior em formulações capilares (xampus), embora também seja possível verificar a presença de formulações corporais, e até mesmo relacionadas a detergentes para roupas (2 patentes). Dentre as formulações, destaca-se uma que utiliza biossurfactantes em sua composição. As formulações encontradas contam com a presença de tensoativos não iônicos e/ou anfóteros, na maioria das vezes associados com outros tensoativos aniônicos não sulfatados. As sultaínas e as betaínas são tensoativos anfóteros que aparecem em destaque nas patentes desta busca.

## 5.2. ANÁLISE DE ARTIGOS

Para as buscas com o filtro ("sulfate-free") AND (surfactant\*) foram obtidos 5 documentos nos campos selecionados, porém apenas dois mostraram-se pertinentes ao tema: dois artigos de 2016. O baixo retorno da busca era esperado, uma vez que a expressão "sulfate-free" é, de fato, mais comercial e menos científica. As análises com os dados referentes aos artigos em questão estão expostas nas Tabelas 3 e 4:

Tabela 3. Dados da análise do artigo “*Adsorption of poly (diallyldimethyl ammonium chloride) — sodium methyl-cocoyl-aurate complexes onto solid surfaces*” de LLAMAS et. al., 2016.

Publicação	Área de conhecimento	Instituições associadas às publicações	Países
<b>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</b>	Engenharia Química	L'Oréal Research and Innovation; Universidad Autonoma de Madrid; Universidad Complutense de Madrid; Universidad Complutense de Madrid - Instituto Pluridisciplinar	França e Espanha

Tabela 4. Dados da análise do artigo “*How i treat... Dandruff using a shampoo with a sulfate-free tensio-active*” de REYGAGNE et. al., 2016.

Publicação	Área de conhecimento	Instituições associadas às publicações	Países
Revue Medicale de Liege	Medicina	L'Oréal Recherche et Innovation; Universite de Liege; Hopital Saint-Louis; Universite de Franche-Comte	França

A busca para o filtro (**biosurfactant\* OR "natural surfactants" OR "natural surfactant"**) AND (**"personal care" OR "personal care applications" OR "hygiene compositions" OR cosmetic\***) nos campos selecionados resultou em 169 resultados, dentro do período de 10 anos considerado. As análises com os dados referentes aos resultados em questão estão expostas a seguir.

- *Distribuição de documentos por ano de publicação*

A Figura 47 mostra a distribuição de documentos por ano de publicação. Observa-se que houve um aumento considerável no número de publicações de 2007 a 2013, e a partir de 2013, o número de publicações tem sofrido uma queda, embora não se trate de uma queda acentuada.

O aumento dos depósitos de patentes reflete um interesse econômico sobre o tema, enquanto o aumento do número de documentos como artigos e revisões reflete um interesse científico, que pode preceder os depósitos de patentes. Em um primeiro momento, por meio de uma comparação da Figura 47 com as Figuras 35 e 36 expostas anteriormente (páginas 36 e 37 respectivamente), poderia se considerar que esse comportamento não foi observado.

Contudo, descartando-se o desequilíbrio nas curvas de evolução temporal provocados por uma única empresa, essa tendência pode ser observada.

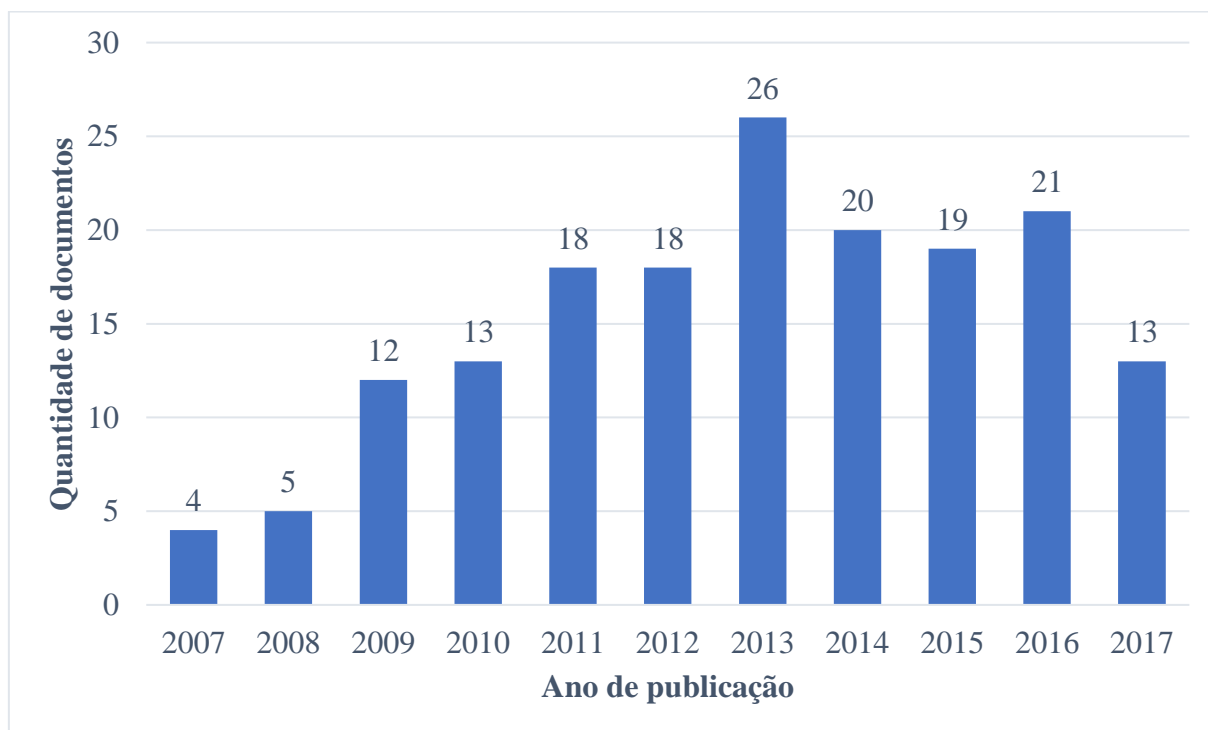


Figura 47. Distribuição de documentos científicos por ano de publicação.

- *Distribuição de documentos por área de conhecimento*

A Tabela 5 mostra a distribuição de documentos científicos por área de conhecimento, levando-se em consideração as 10 principais áreas de conhecimento listadas pela base. Entre elas, destacam-se pela quantidade de documentos científicos: Bioquímica, Genética e Biologia Molecular, Engenharia Química e Química.

Tabela 5. Distribuição de documentos científicos por área de conhecimento.

Área de conhecimento	Quantidade de documentos científicos
Bioquímica, Genética e Biologia Molecular	74
Engenharia Química	61
Química	57
Imunologia e Microbiologia	37
Medicina	22

Farmacologia, Toxicologia e Farmacêutica	22
Ciências agrícolas e biológicas	21
Ciência ambiental	15
Engenharia	14
Física e Astronomia	11

- *Distribuição de documentos por tipo de publicação científica*

As Tabelas 6 e 7 mostram a distribuição de documentos científicos por tipo de documento e por tipo de publicação científica, respectivamente. Observa-se que a maior parte dos documentos científicos é publicada em periódicos e são artigos científicos.

Tabela 6. Documentos científicos por tipo.

<b>Tipo de documento</b>	<b>Quantidade de documentos</b>
Artigo	104
Revisão	35
Capítulo de livro	11
Trabalho de congresso	7
Levantamento breve	4
Artigo na imprensa	3
Nota	3
Livro	1
Revisão de congresso	1

Tabela 7. Documentos científicos por tipo de publicação.

<b>Tipo de publicação</b>	<b>Quantidade de documentos</b>
Periódicos	144
Livros	12
Séries de Livros	8
Anais de Congressos	3
Publicações comerciais	2

- Fonte das publicações

Analisando-se as 10 principais fontes dos documentos científicos, é possível verificar uma grande diversidade das áreas de conhecimento que essas fontes abordam, indicando a amplitude do interesse pelo tema. A Tabela 8 mostra a distribuição dos documentos científicos pelas fontes de publicação selecionadas.

Tabela 8. Distribuição de documentos científicos por fonte das publicações.

Fonte	Quantidade de documentos
Journal of Oleo Science	10
Tenside Surfactants Detergents	6
Applied Microbiology and Biotechnology	5
European Journal of Lipid Science and Technology	5
Chemical Engineering Transactions	3
Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects	3
Critical Reviews in Biotechnology	3
Process Biochemistry	3
Research Journal of Pharmaceutical Biological and Chemical Sciences	3
Advances in Experimental Medicine and Biology	2

- Instituições responsáveis pelas publicações

A análise da distribuição de documentos científicos por instituição depositante é útil para reconhecer os principais detentores das publicações. A Tabela 9 inclui os 10 principais detentores das publicações de acordo com a base Scopus e a quantidade de documentos científicos correspondente a cada um. É possível observar a presença quase total de universidades e institutos de pesquisa, com apenas uma companhia: a Toyobo Co., Ltd, nome

pelo qual a companhia japonesa Toyo Boseki, maior depositante de patentes em relação ao tema, é conhecida. A presença de companhias/indústrias como depositantes de patentes é mais marcante do que como detentoras de publicações científicas.

Observa-se que na lista das 10 instituições detentoras das publicações aparece uma instituição brasileira: a Universidade Católica de Pernambuco.

Tabela 9. Distribuição de documentos científicos por instituição.

Instituição	Quantidade de documentos
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology	12
Institute of Chemical Technology	6
Universiteit Gent	6
Universite de Reims Champagne-Ardenne	5
University of Belgrade	5
Toyobo Co., Ltd.	5
Universitat de Barcelona	4
Universidade Católica de Pernambuco	4
Institute of Microbial Technology India	4
CNRS Centre National de la Recherche Scientifique	4

- Países/Territórios das publicações

A Figura 48 ilustra a distribuição de documentos científicos por país. O Japão era o país com o maior número de patentes, de acordo com a base *Patent Inspiration*, mas o país com o maior número de documentos científicos é a Índia, com 37. O Japão ocupa o segundo lugar com 19 publicações. Ao contrário do que foi verificado para as patentes, o Brasil aparece na lista de países com publicações científicas, com 11 documentos: 6 artigos, 4 revisões e 1 capítulo de livro. As instituições associadas a essas publicações, bem como a quantidade de publicações correspondentes a cada uma, são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10. Instituições associadas a publicações no Brasil

<b>Instituição</b>	<b>Número de Publicações</b>
Universidade Católica de Pernambuco	4
Universidade de São Paulo - USP	3
Universidade do Estado do Rio de Janeiro	2
Ministério da Agricultura	1
Instituto Avançado de Tecnologia e Inovação – IATI	1
Universidade Federal do Rio de Janeiro	1
Universidade Federal Rural de Pernambuco	1
Indian Institute of Technology, Kharagpur	1
Universidade Tiradentes	1
UNESP - Universidade Estadual Paulista	1
Universidade Cidade de São Paulo	1
Universidade Católica de Brasília	1
Ulster University	1
Universidade Federal do Rio Grande do Norte	1
Universidade Estadual de Campinas	1
Universidade Federal de Pernambuco	1

Apesar da maior parte das publicações encontradas ressaltarem as aplicações cosméticas dos surfactantes naturais e dos biossurfactantes, 4 delas relatam o uso dessas substâncias em aplicações completamente diferentes: duas delas estão voltadas para aplicações relacionadas ao meio ambiente, 1 está voltada para a indústria de alimentos, e outra relata o uso de lipopeptídeos no controle de infecções microbianas.

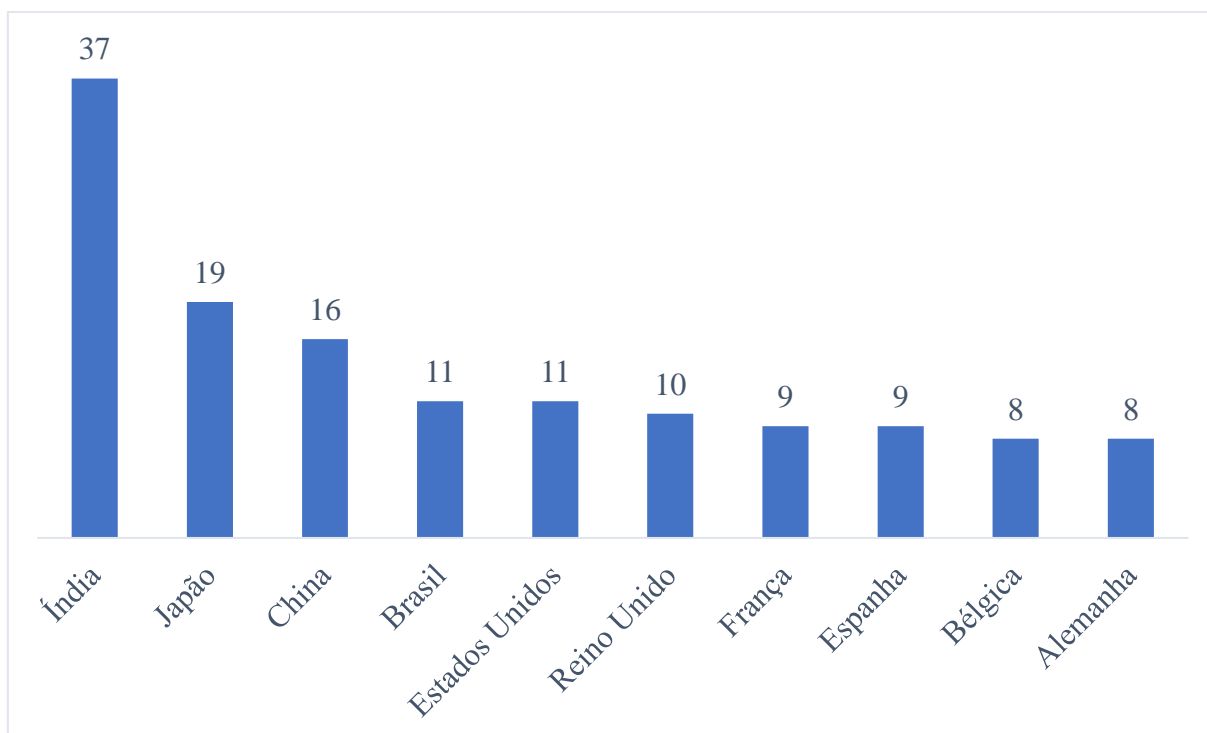


Figura 48. Distribuição de documentos científicos por país.

A presença de documentos científicos relacionados com outras aplicações que não fossem a cosméticos não foi verificada apenas nos documentos brasileiros: apesar dos resultados pertinentes fornecidos pela busca, que tratam diretamente das aplicações cosméticas dos surfactantes naturais e dos biossurfactantes ou que as assumam de alguma forma, foi possível verificar a presença de resultados que não estavam relacionados ao segmento cosmético: alguns dos artigos estavam voltados a aplicações farmacêuticas/medicinais, ambientais ou em alimentos, por exemplo. Ao levar em consideração apenas as palavras-chave *cosmetic* (cosmético), *cosmetics* (cosméticos) e *cosmetic industry* (indústria cosmética), foram obtidos 40 resultados: 22 artigos, 16 revisões e 2 artigos na imprensa. Ainda assim, apesar dos resultados compatíveis com a busca, ainda houve alguns documentos que se mostraram menos relevantes ou incoerentes em relação a busca, saindo do foco ao segmento cosmético. Ao restringir a pesquisa apenas ao campo título, com os mesmos filtros e considerando o mesmo intervalo de tempo, foram encontrados 11 resultados, todos pertinentes ao tema. Por outro lado, com essa restrição alguns resultados relevantes e pertinentes ao tema acabaram por se perder.



## 6. CONCLUSÃO

As demandas ambientais e de mercado tornam a produção de tensoativos naturais e/ou a partir de matérias-primas naturais uma alternativa promissora no segmento cosmético, que se renova constantemente. Por meio da pesquisa na base *Patent Inspiration*, foi possível constatar que as patentes relacionadas ao tema “surfactantes naturais” se mostram mais voltadas para formulações, e os biossurfactantes se mostram como os tensoativos naturais de maior destaque, sendo possível identifica-los como os produtos mais promissores. Foi possível constatar também que, apesar do grande potencial da América Latina em fornecer substratos renováveis para a produção de surfactantes naturais e de sua grande biodiversidade, o país que mostra o maior número de patentes depositadas é o Japão (com destaque para a companhia Toyo Boseki), que também se mostrou como o terceiro maior consumidor de produtos cosméticos e de higiene pessoal. Esse fato chama a atenção por conta de o Brasil ser o quarto maior consumidor desses produtos. Os países do hemisfério norte e a Austrália aparecem como sendo os detentores das patentes pesquisadas.

As pesquisas na base *Scopus* mostraram que os biossurfactantes também se destacam entre os tensoativos abordados em documentos científicos, dentre os quais os artigos científicos são maioria esmagadora. A Índia se sobressai como país com mais documentos científicos publicados e o Brasil também aparece entre os 10 países com mais publicações, porém estes países que não apareceram entre os depositantes de patentes.

Além disso, a busca na base *Patent Inspiration* e também na base *Scopus* mostra que o interesse nos surfactantes naturais vem crescendo gradativamente, sem variações bruscas nos últimos tempos. Já o interesse pelo desenvolvimento de formulações *sulfate-free* para cosméticos aparenta ser algo extremamente recente. O retorno de um maior número de patentes que de publicações científicas nas buscas, conforme relatado no presente trabalho sugere um interesse econômico no tema maior que o interesse acadêmico e científico. Assim, o investimento nesse tipo de produto dependeria do interesse comercial em formulações mais suaves, que vem crescendo atualmente.

A partir dos estudos prospectivos realizados foi possível reunir informações relevantes e gerenciá-las de forma a traçar o panorama do setor conforme apresentado, identificando assim as principais tendências tecnológicas relacionadas ao tema.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIHPEC. **Panorama do Setor de HPPC.** Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/2016-PANORAMA-DO-SETOR-PORTUGU%C3%8AS-14jun2016.pdf>>. São Paulo, 2016.

ABIHPEC. **Panorama do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos - Resultados 2016.** Disponível para download em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2017/>>. São Paulo, 2017.

BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira - Relatório 4: Tensoativos.** Chamada Pública BNDES/FEP, p. 52, 2014.

BARBOSA, A. B.; SILVA, R. R. DA. **Xampus.** Química Nova na Escola, v. 2, p. 3–6, 1995.

BAREL, A. O.; PAYE, M.; MAIBACH, H. I. **Handbook of Cosmetic Science and Technology.** 3rd. ed. New York: Informa Healthcare, 2009.

BARROS, F. F. C. et al. **Surfactina: Propriedades químicas, tecnológicas e funcionais para aplicações em alimentos.** Química Nova, v. 30, n. 2, p. 409–414, 2007.

BLOOMBERG. **Guangzhou Liby Enterprise CO., LTD: Private Company Information - Bloomberg.** 2017. Disponível em: <<https://www.bloomberg.com/research/stocks/private/snapshot.asp?privcapid=83195899>>. Acesso em 11 de agosto de 2017.

BLOOMBERG. **Firmenich & Cie SAS: Company Profile - Bloomberg.** 2017. Disponível em: <<https://www.bloomberg.com/profiles/companies/4721065Z:FP-firmenich-&-cie-sas>>. Acesso em 11 de agosto de 2017.

BRUMANO, P. L.; SOLER, M. F.; DA SILVA, S. S. **Recent Advances in Sustainable Production and Application of Biosurfactants in Brazil and Latin America.** Industrial Biotechnology, v. 12, n. 1, p. ahead of print, 2016.

BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

CGCOM - INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INDUSTRIAL. **Classificação de Patentes - Instituto Nacional de Propriedade Industrial**. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/patente/classificacao-de-patentes>>. 2016. Acesso em 18 de julho de 2017.

COUTEUR, P. L. E.; BURRESON, J. A. Y. **Os Botões de Napoleão: As 17 moléculas que mudaram a história**. Tradução de Maria Luiza X. de A. Borges. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editor Ltda., 2006.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DEMBITSKY, V. M. **Natural surfactants in cosmetics : From ancient times to present day**. INFORM - International News on Fats, Oils and Related Materials, v. 19, n. August, p. 577–580, 2008.

FANI, M. **Lecitina: Emulsionante e Lubrificante**. Aditivos & Ingredientes, p. 34–39, 2016.

FARIA, J. T. **Propriedades emulsificantes de saponina de Quillaja e  $\beta$ -lactoglobulina : efeitos do pH, da força iônica e das condições de homogeneização**. Tese de doutorado - Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa, 2015.

FRANÇA, F. C. F. DE et al. **Síntese e caracterização de surfactantes alquilfenil poliglicosídios a partir da amilose e alquil fenóis extraídos do LCC natural**. Química Nova, v. 39, n. 7, p. 771–781, 2016.

GONÇALVES, E. et al. **Divulgação técnica tensoativos biodegradáveis**. Gestão em Foco, n. 7, p. 252–262, 2015.

HOLMBERG, K. **Natural surfactants**. Current Opinion in Colloid & Interface Science, p. 148–159, 2001.

IVANKOVIĆ, T.; HRENOVIĆ, J. **Surfactants in the environment**. Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, v. 61, n. 1, p. 95–110, 2010.

LINKEDIN. **AMOREPACIFIC: Visão geral | LinkedIn**. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/company-beta/139689/>>. Acesso em 11 de agosto de 2017

LOURITH, N.; KANLAYAVATTANAKUL, M. **Natural surfactants used in cosmetics : glycolipids**. International Journal of Cosmetic Science, p. 255–261, 2009.

LUSH COSMÉTICOS BRASIL. **Lecitina de Soja | Lush Cosméticos Brasil**. Disponível em: <<https://br.lush.com/ingredientes/lecitina-de-soja>>. 2017. Acesso em 15 de junho de 2017

MAYERHOFF, Z. D. V. L. **Uma Análise Sobre os Estudos de Prospecção Tecnológica**. Cadernos de Prospecção, v. 1, n. 1, p. 7–9, 2008.

MEYERS, D. **Surfactant Science and Technology**. 3rd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

MORAIS, I. B. S. DE; ANGELIS, L. H. DE. **Biotensoativos : uma alternativa mais limpa para as indústrias de cosméticos**. Pós em revista do Centro Universitário Newton Paiva, n. 6, p. 186–194, 2012.

MULLIGAN, C. N.; SHARMA, S. K.; ACKMEZ, M. **Biosurfactants: Research Trends and Applications**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2014.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. **Biossurfactantes: propriedades e aplicações**. Química Nova, v. 25, n. 5, p. 772–776, 2002.

PATENT INSPIRATION. **PatentInspiration - Free online patent search and analysis**. Disponível em: <<https://app.patentinspiration.com/#report/b085e798c707/filter>>. Acesso em julho de 2017.

PRAT, E.; KAHRE, J.; TOTANI, N. **Esterquat - A New Cationic Ingredient for Cosmetic Formulations**. Journal of Japan Oil Chemists' Society, v. 44, n. 4, p. 341–345, 1995.

PROSPECTOR. **Disodium Cocoamphodiacetate por Spec-Chem Industry Inc - Cuidados pessoais & cosméticos**. 2016a. Disponível em: <<https://www.ulprospector.com/pt/la/PersonalCare/Detail/5737/204092/Disodium-Cocoamphodiacetate>>. Acesso em 14 de julho de 2017.

PROSPECTOR. **Poloxamer 184, Surfactant (P1163) por Spectrum Chemical Mfg. Corp. - Cuidados pessoais & cosméticos**. 2016b. Disponível em: <<https://www.ulprospector.com/pt/na/PersonalCare/Detail/4230/122727/Poloxamer-184--Surfactant-P1163>>. Acesso em 14 de julho de 2017.

SCOPUS. Scopus - Document search. Disponível em: <<https://www-scopus-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/home.uri>>

SÁLVIO, S. C. **Fontes de Informação**. Programa de capacitação de Usuários em Informação Científica - "Usuário da Informação de Ciência e Tecnologia". Sistemas de Bibliotecas da UNICAMP, Instituto de Biologia. Campinas, 2010. Disponível em: <[http://www.ib.unicamp.br/biblioteca/sites/www.ib.unicamp.br.biblioteca/files/Fontes%20de%20Informacao-2010\\_0.pdf](http://www.ib.unicamp.br/biblioteca/sites/www.ib.unicamp.br.biblioteca/files/Fontes%20de%20Informacao-2010_0.pdf)>

TOYOBO CO., LTD. **Profile | About Toyobo | TOYOBO**. 2017. Disponível em: <<http://www.toyobo-global.com/company/profile/>>. Acesso em 28 de julho de 2017.

TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD. **History - ABOUT US - Toyo Tire & Rubber Co., Ltd.** 2017. Disponível em: <<http://www.toyo-rubber.co.jp/english/company/enkaku/>>. Acesso em 28 de julho de 2017.